PLASMAPOLYMERISATION VON ACRYLNITRIL, PROPYLENOXID UND TRIBUTYLZINN-METHACRYLAT

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Heinrich Grünwald
aus Neustadt/Weinstraße

1987

PLASMAPOLYMERISATION VON ACRYLNITRIL, PROPYLENOXID UND TRIBUTYLZINN-METHACRYLAT

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Heinrich Grünwald
aus Neustadt/Weinstraße

1987

Tag der mündlichen Prüfung:	21. August 1987
Dekan:	Prof. Dr. D. Mecke
1. Berichterstatter:	Prof. Dr. H. Suhr
2. Berichterstatter:	Prof. Dr. W. Rundel

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (0 74 72) 2 21 45

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung und unter der Leitung von Prof. Dr. H. Suhr am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen durchgeführt.

Meinem akademischen Lehrer, Herrn Prof. Dr. Suhr, bin ich für die engagierte Förderung, wichtige Impulse und die Betreuung dieser Arbeit zu größtem Dank verpflichtet.

Weiteren Dank schulde ich:

Herrn Dr. H.S. Munro (Universität Durham, England) für die Einführung in die Analytik von Polymeren mit ESCA,

Herrn Dr. Dr. G. Kruppa für seine hilfreiche Beratung in apparativen Fragen,

Herrn Prof. Dr. U. Kunze für wertvolle Hinweise zur Chemie und Spektroskopie zinnorganischer Verbindungen,

Frau E. Lücke für das Aufnehmen der IR-Spektren und Herrn Prof. Dr. Rundel für seine Ratschläge zu deren Auswertung,

Herrn Dr. I. Maier (Institut für Biologie, Universität Konstanz) für die Konzipierung und Durchführung der Algenbewuchstests,

den Glasbläsern, Mechanikern und Elektronikern der Universitäten Tübingen und Durham, die meine nicht immer ausgereiften Ideen in funktionierende Apparaturen verwandelten,

Herrn Dr. C. Oehr und allen anderen Kollegen an den Universitäten Tübingen und Durham sowie von Leybold-Heraeus, die mir mit Rat und Tat geholfen haben,

der Schering AG, Werk Bergkamen, für die Überlassung des Tri-n-butylzinnmethacrylats,

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Förderung

und last not least dem British Council für die Gewährung eines 3-monatigen Stipendiums an der Universität Durham.

INHALT
======

EINLEITUNG 1

ALLGEMEINER TEIL

1. Der Plasmazustand 4

2. Das Niedertemperaturplasma 5
2.1. Erzeugung 5
2.2. Die HF-Glimmentladung 5
2.3. Wechselwirkung des Plasmas mit Festkörperoberflächen 7

3. Abscheidung makromolekularer Schichten mittels Niedertemperaturplasmen ("Plasmapolymerisation") 9
3.1. Entwicklung 9
3.2. Das Polymerisationsverhalten verschiedener Substanzklassen 10
3.3. Auswirkung der Verfahrensparameter auf die Polymerisation 11
3.4. Charakterisierung der abgeschiedenen Polymerfilme 14

4. Mechanismus 16
4.1. Plasma-induzierte Polymerisation 16
4.2. Plasmapolymerisation 18
4.3. Abtrag (=Ätzen) des Substrats bzw. der abgeschiedenen Polymerschicht 21
4.4. Reaktionen innerhalb der abgeschiedenen Polymerschicht 22

SPEZIELLER TEIL

Kapitel I

Einwirkung von Argon- und Luftplasmen auf Glassubstrate

1.	Einleitung	25
2.	Ergebnisse	25
2.1.	Unbehandelte Glassubstrate	25
2.2.	Im Reaktor I behandelte Gläser	27
2.3.	Im Reaktor II behandelte Gläser	33
3.	Schlußfolgerung	38
4.	Interpretation der Veränderungen am Glas	39
5.	Zusammenfassung	42

Kapitel II

Plasmapolymerisation von Acrylnitril

1.	Einleitung	43
2.	Ergebnisse	45
2.1.	Streuung der Meßwerte	47
2.2.	Vertikale Homogenität der Filme	50
2.3.	Einfluß der Leistung	51
2.4.	Einfluß der Substrattemperatur	61
2.5.	Alterung der Polymeren	64
2.6.	Doppelbindungsgehalt der Polymere	66
3.	Zusammenfassung und Vergleich mit Literaturdaten	68

Kapitel III

Plasmapolymerisation von Propylenoxid

1. Einleitung 70

2. Ergebnisse 70
2.1. Einfluß der Versuchsparameter auf die chemische Zusammensetzung 71
2.2. Einfluß der Versuchsparameter auf die Haftung der Polymerfilme 94
2.3. Einfluß der Versuchsparameter auf die Temperaturbeständigkeit der Polymerschichten 106

3. Zusammenfassung 110

Kapitel IV

Polymerisation von Tri-n-butylzinnmethacrylat

1. Einleitung 112

2. Ergebnisse 115
2.1. Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung des Polymeren von den Versuchsparametern 115
2.2. Alterung der Polymeren 140
2.3. Hydrolyse der Polymeren 144
2.4. Biologische Wirkung der Polymeren 147

3. Zusammenfassung und Schlußfolgerung 153

EXPERIMENTELLER TEIL

1.	Ausgangssubstanzen	155
2.	Substrate	155
3.	Reaktoren	156
4.	Pumpen	156
5.	Leckprüfung	157
6.	Messung des Drucks	157
7.	Messung der Gaszuflußrate	157
8.	Temperiereinrichtung	158
9.	HF-System	158
10.	Analytik	158
11.	Bewuchstests	159

ANHANG

Grundlagen der Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA)

1.	Allgemeine Grundlagen	160
2.	Core Level Spektren	160
3.	Spektrum der Valenzelektronen	162
4.	Quantifizierung	163
5.	Experimentelles	164

ZUSAMMENFASSUNG 165

LITERATURHINWEISE 167

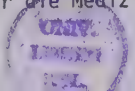
Plasmapolymerisation von Acrylnitril, Propylenoxid und Tri-n-butylzinnmethacrylat

EINLEITUNG

Mit Niedertemperaturplasmen abgeschiedene, makromolekulare Schichten, im folgenden (dem Sprachgebrauch folgend, aber etwas irreführend) "Plasmapolymere" (vgl. Spez. Teil, Abschn. 4.2.) genannt, haben eine Reihe faszinierender Eigenschaften:

1. Sie können aus nahezu jeder organischen Substanz, die in die Gasphase überführt werden kann, hergestellt werden, gerade auch solchen, die mit konventionellen Methoden nicht polymerisiert werden können, z.B. Methan, Benzol, aber auch Ferrocen, Hexamethyldisiloxan usw.
2. Die abgeschiedenen Schichten sind, abhängig von den Verfahrensbedingungen, meist hoch vernetzt, damit unlöslich, wenig oder nicht quellend und üblicherweise gute Diffusionsbarrieren.
3. Plasmapolymere sind, verglichen mit konventionell hergestellten Polymeren, thermisch ungewöhnlich stabil.
4. Es lassen sich sehr dünne (z.B. im Bereich von 10 nm), porenfreie Schichten auf beliebig geformten Substraten herstellen. Die Schichtdicke kann leicht über die Beschichtungsdauer eingestellt werden.
5. Die Schichten zeigen im allgemeinen bei geeigneter Prozeßführung auf den meisten Substratmaterialien gute Haftung.

Aufgrund dieser bemerkenswerten Eigenschaften wurden die Plasmapolymere und ihre Herstellung in den letzten zwanzig Jahren intensiv erforscht (1-8) und auf der Basis von Untersuchungen der mechanischen, tribologischen, dielektrischen, Permeations- und biologischen Eigenschaften zahlreiche Anwendungen vorgeschlagen. H. Yasuda listet zusammenfassend 26 Vorschläge zur Verwendung von Plasmapolymeren im Bereich der optischen Beschichtungen, Werkstoffe für die Medizin, Ausrüstung von Fasern und



Kunststoffen, Verbundmaterialien, der Trennung von Stoffgemischen und der Elektronik auf (9).
Im Gegensatz zum herrschenden Optimismus blieben die bisher bekannten, kommerziellen Anwendungen jedoch eher rar: Seit einigen Jahren werden Korrosionsschutzschichten für PKW-Scheinwerferreflektoren unmittelbar nach dem Aufdampfen der Spiegelschicht durch Plasmapolymerisation von Siloxanen aufgebracht (10). Weniger bekannt sind diamantartige Kohlenstoffschichten als kratzfeste und korrosionsverhindernde Antireflexbeläge auf Germanium-Fenstern von Thermovisionsgeräten (11). Recht nahe an der kommerziellen Einführung scheinen schließlich sehr dünne plasmapolymerisierte Schichten als Bestandteil von Membranen zur Trennung von Stoffgemischen, z.B. durch Umkehrosmose, Gaspermeation oder Pervaporation (12, 13).
Demgegenüber steht die wohl etablierte industrielle Anwendung anderer Niedertemperaturplasmaprozesse:

- Behandlung von Kunststoff-Folien und -Fasern mit Plasmen nichtpolymerisierender Gase beispielsweise zur Verbesserung der Benetzbarkeit sowie des Klebe- und Färbeverhaltens (14, 15).
- Abscheidung anorganischer Isolierschichten (16, 17) und
- Ätzen der Mikrostrukturen bei der Herstellung sehr hochintegrierter elektronischer Schaltkreise (18).*

Es stellt sich deshalb die Frage, warum die industrielle Nutzung der Plasmapolymerisation gegenüber diesen bedeutend jüngeren Verfahren weit weniger entwickelt ist. Die Antwort ist sicher weniger im Mangel an geeigneten Reaktoren für die Produktion im Industriemaßstab zu suchen. Einen aktuellen Überblick über geeignete kommerzielle Reaktoren geben Kieser (18) und Sliemers et al. (14). Die hinter den Erwartungen zurückbleibende Anwendung hängt derzeit vor allem an ökonomischen Beschränkungen und verfahrenstechnischen Problemen:
Die Plasmapolymerisation wird fast ausschließlich mit Glimmentladungen im Feinvakuum durchgeführt. Der apparative Aufwand ist deshalb erheblich. Da die Polymeren in der Regel an der Grenzfläche zwischen Substrat

* 1984 wurden weltweit für 552 Mio $ Niedertemperatur-Plasmaanlagen an die Halbleiterindustrie geliefert, darunter allein für 445 Mio $ Plasmaätzanlagen (19).

und einer sehr verdünnten Gasphase aufwachsen, sind die Chargenzeiten zur Herstellung dickerer Schichten (>1µm) meist zu lang, um wirtschaftlich zu sein (20).
Es ist zwar möglich, fast alle organischen Verbindungen mit genügend hohem Dampfdruck im Plasma zu polymerisieren, der sehr komplexe Mechanismus der von vielen Parametern beeinflußten Reaktionen sowohl in der Gasphase als auch an der Substratoberfläche ist jedoch meist nicht näher verstanden. Bisher ausgearbeitete Modellvorstellungen sind von einem untersuchten System nur schwer auf ein anderes zu übertragen. Die genauen physikalischen und chemischen Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten müssen deshalb für jedes System, charakterisiert durch das oder die Monomere, Verfahrensparameter und Reaktorgeometrie empirisch ermittelt werden. Hierdurch wird auch die Übertragung vom Labor- in den Produktionsmaßstab stark erschwert (14).

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zur Aufklärung der Auswirkung einiger Verfahrensparameter (elektrische Leistung, Substrattemperatur, Druck sowie Lage der Substrate im Reaktor relativ zum Monomereinlaß und zur räumlichen Ausdehnung des Plasmas) auf die chemische Zusammensetzung und Struktur der abgeschiedenen Schichten zu leisten. Als Ausgangssubstanzen wurden exemplarisch drei Verbindungen ausgewählt, die sich auch mit konventionellen Methoden polymerisieren lassen und welche die Bildung chemisch "interessanter", d.h. an funktionellen Gruppen reicher Polymere erwarten lassen: Acrylnitril, Propylenoxid und Tri-n-butylzinnmethacrylat.
Zur Durchführung der Versuche wurden Rohrreaktoren verwendet, die sich zur Untersuchung des Effekts der Substratposition relativ zu Monomereinlaß und Plasma besonders eignen. Das Plasma wurde mit einer Hochfrequenzspannung von 13,56 MHz erzeugt.

ALLGEMEINER TEIL

1. Der Plasmazustand

Unter Plasmen im physikalischen Sinne versteht man

"quasineutrale Vielteilchensysteme in Form gasartiger bzw. fluider Mischungen freier Elektronen und Ionen sowie eventuell neutraler Teilchen (Atome, Moleküle, Radikale) mit einer hohen mittleren kinetischen Energie der Elektronen oder aller Plasmakomponenten ($\langle\varepsilon\rangle \approx$ 1 eV ... 2 MeV je Teilchen) und einer wesentlichen Einflußnahme der Ladungsträger und ihrer elektromagnetischen Wechselwirkung auf die Systemeigenschaften." (21)

oder, vereinfacht, teilweise oder ganz ionisierte Gase (22).

Der überwiegende Teil der Materie liegt in dieser, oft auch als "4. Aggregatzustand" (21) bezeichneten Form vor. Technisch lassen sich Plasmen allgemein durch Zufuhr genügend hoher Energie, z.B. in Form von Lichtbögen, Glimmentladungen, Lasern, Flammen oder Stoßwellen erzeugen.

Den einzelnen Teilchensorten im Plasma: Ionen, Elektronen und Neutralteilchen (in Form von Atomen, Molekülen und Radikalen) lassen sich unterschiedliche Temperaturen zuordnen (23). Je nach dem Verhältnis der Elektronentemperatur T_e zur Ionentemperatur T_i und Temperatur der Neutralteilchen T_n sind zwei verschiedene Arten von Plasmen mit unterschiedlicher Chemie zu unterscheiden:

a) $T_e > T_i$, T_n: Bei niedrigen Drücken bis zu einigen hundert Pa ist die freie Weglänge der Elektronen, auf der sie von einem äußeren elektrischen Feld beschleunigt werden können, groß,und die Zahl energieübertragender Stöße mit anderen Teilchen gering. Die Elektronentemperatur kann in diesem Fall Werte von einigen 10^5 bis 10^6 K erreichen, während die Temperatur der Ionen und Neutralteilchen mit einigen 10^2 bis 10^3 K relativ niedrig bleibt. Dieser Zustand wird deshalb als "Niederdruck-", "Niedertemperatur"- oder "Nichtgleichgewichtsplasma" bezeichnet. Technisch wird er üblicherweise durch elektrische Glimmentladungen realisiert.

b) $T_e \approx T_i$, T_n: Bei höheren Drücken und größerer Energiezufuhr gleichen sich die Temperaturen aufgrund der größeren Stoßhäufigkeit einander an. Diese sogenannten "Hochtemperatur"- oder "Gleichgewichtsplasmen" werden meist im Lichtbogen oder in Plasmabrennern, im Extremfall

bei Kernfusionen erzeugt. Die Temperatur der Gasteilchen liegt in der Größenordnung von einigen 10^3 bis 10^4 K, im Fall der Kernfusion bei 10^8 K.

Größere Moleküle sind bei den Pyrolyse-ähnlichen Bedingungen in Hochtemperaturplasmen nicht stabil und diese somit zur Herstellung von Polymeren praktisch ungeeignet. Es soll deshalb nur auf das Niedertemperaturplasma, im folgenden meist nur als "Plasma" bezeichnet, näher eingegangen werden.

2. Das Niedertemperaturplasma

2.1. Erzeugung

Es werden generell elektrische Gasentladungen verwendet:

a) Gleichstrom- und Niederfrequenz-Glimmentladung (24)
b) Hochfrequenz-(HF) bzw. Radiofrequenz-(RF-) Glimmentladung (25)
c) Mikrowellenentladung (26)
d) Coronaentladung (27, 28)

Für die vorliegende Arbeit wurden HF-Glimmentladungsapparaturen verwendet (s. Kap. I, Abb.1 und 4). Die Vorteile sind:

- Die Abscheidung der (isolierenden) Polymerschichten beeinträchtigt oder verhindert die Entladung nicht.
- Bei Verwendung elektrisch nicht leitender Werkstoffe für das Reaktionsgefäß kann das Plasma durch außerhalb des Reaktors angeordnete Elektroden erzeugt werden. Das hat den Vorteil, daß keine Metallteilchen die Reaktion beeinflussen können.

2.2. Die HF-Glimmentladung

2.2.1. Stoßprozesse im Gasraum

Infolge der kosmischen Strahlung und der Strahlung radioaktiver Isotope in den Gefäßwänden sind im Gasraum des Reaktors immer einige Ionen und freie Elektronen vorhanden. Durch Anlegen eines hochfrequenten (meist

13,56 MHz) elektrischen Feldes (in dieser Arbeit über eine außen liegende Spule) werden diese Ladungsträger beschleunigt. Bei hinreichend großer freier Weglänge und Spannung können die leichter beweglichen Elektronen genügend Energie aufnehmen, um Gasteilchen durch Stoß zu ionisieren. Die hierbei freigewordenen Elektronen werden ihrerseits im Feld beschleunigt und zur Ionisation befähigt. So wächst die Ladungsträgerzahl und mit ihr der Entladungsstrom in kürzester Zeit lawinenartig an, und die Entladung "zündet" unter charakteristischer Leuchterscheinung.

Es stellt sich sehr rasch ein stationärer Zustand ein, in dem gleichviele Ladungsträger erzeugt wie durch Rekombination vernichtet werden. Es werden hierbei Elektronendichten in der Größenordnung von 10^{9} bis 10^{12} cm^{-3} erreicht (29). An HF-Plasmen in einem Reaktortyp, der dem in dieser Arbeit verwendeten vergleichbar ist, wurden Elektronendichten im Bereich von 10^{9}-10^{10} cm^{-3} gemessen (30, 31). Die mittlere Elektronenenergie liegt zwischen 1 und 10 eV (1 eV entspricht 96,5 kJ/mol oder 23,05 kcal /mol). Elektronen mit einer Energie von 1 eV läßt sich je nach Definition eine Temperatur von 7733 K bzw. 11600 K (32) zuordnen. Durch Elektronenstoß können also Rotationen, Schwingungen und Elektronenübergänge von Gasteilchen angeregt werden. Von besonderem Interesse sind hierbei metastabil elektronisch angeregte Teilchen, die ihre Anregungsenergie nach den Auswahlregeln nicht abstrahlen können. Diese teilweise hohen Energien (im Falle des Argon: 11,5 eV) (33) werden bei Kollisionen mit anderen Gasteilchen oder Oberflächen auf den Stoßpartner übertragen. Schnelle Elektronen mit Energien über 9 eV bewirken Ionisation aller Gasteilchen. Der Ionisationsgrad, d.h. die Anzahl der Ionen bezogen auf die der Neutralteilchen, liegt bei Labor- und produktionsüblichen HF-Niedertemperaturplasmen etwa um 10^{-6} bis 10^{-5} (34). Die auftretenden Elektronenenergien sind schließlich ausreichend, jede chemische Bindung zu brechen. Molekulare Gase werden deshalb zu einem Bruchteil von 10^{-2} bis 10^{-1} in Atome oder mehratomige Radikale fragmentiert (34).

2.2.2. Strahlungsemission der Entladung

Entsprechend den Anregungszuständen der Gasteilchen emittiert das Niedertemperaturplasma ("Glimmentladung") ein Linienspektrum mit Komponenten im infraroten, dem sichtbaren und dem UV-Bereich. Diesem Spektrum überlagert ist eine Kontinuumsstrahlung, die emittiert wird, wenn bei einem Elektronenübergang eines der beiden beteiligten Niveaus im Energiekontinuum liegt, d.h. einem freien Elektron zuzuordnen ist. So finden "frei-gebunden- Übergänge" beim Einfangen von Elektronen durch positive Ionen oder Neutralteilchen und "frei-frei-Übergänge" bei Bremsvorgängen von Elektronen an schwereren Plasmateilchen statt (35). Die vom Plasma emittierte Strahlung, insbesondere ihr UV-Anteil, führt zu photochemischen Reaktionen (36). Im Unterschied zur üblichen Photochemie, die aufgrund der Absorption von Quarz bzw. der Luft auf Wellenlängen größer als 180 nm beschränkt ist, tritt im Niederdruckplasma auch sehr energiereiche Strahlung kürzerer Wellenlängen ("Vakuum-UV") auf. Die Lichtemission ist innerhalb des Reaktors, abhängig von der elektrischen Feldstärke, unterschiedlich intensiv. Bei der für die vorliegende Arbeit verwendeten Apparatur ist die Leuchterscheinung im Bereich der HF-Spule (hohe Feldstärke) sehr viel heller als gasstromaufwärts und -abwärts davon (s. Spez. Teil, Kap. I, Abb. 1 und 4).

2.3. Wechselwirkung des Plasmas mit Festkörperoberflächen

Dem Plasma ausgesetzte Festkörper, z.B. die Reaktorwand oder die Substrate, bleiben vom Geschehen in der Gasphase nicht unberührt. Auftreffende Neutralteilchen, Elektronen, Ionen sowie Photonen setzen eine Reihe von physikalischen und chemischen Prozessen an der Oberfläche in Gang:

a) Neutralteilchen übertragen durch Stoß (geringe) kinetische, und falls mehratomig, Rotations- und Schwingungsenergie auf den Festkörper, was jedoch nur zu dessen Erwärmung beiträgt. Weiter sind bei zusätzlicher Aktivierung chemische Reaktionen mit der Oberfläche möglich. Radikale können an der Oberfläche rekombinieren, wodurch die Bindungsenergie der jeweiligen geschlossenen Bindung in Höhe von einigen eV frei wird. Darüberhinaus

können Radikale auch chemisch mit der Festkörperoberfläche reagieren, z.B. durch Kombination mit Radikalstellen. Metastabil angeregte Neutralteilchen, deren Lebensdauer genügend groß ist, um die Gasphase zu durchqueren, setzen teilweise hohe Anregungsenergien frei, im Falle des Argon etwa 11 eV. Die Auswirkung von Energieportionen der Größe von einigen eV ist nicht erschöpfend geklärt, es wird jedoch erwartet, daß hierdurch chemische Reaktionen und Desorption von Teilchen induziert werden (37).

b) Auftreffende Elektronen führen zu Desorption oder Dissoziation von adsorbierten Molekülen. Darüberhinaus werden vermutlich viele chemische Reaktionen durch Elektronenbombardement induziert (37).
Die freien Elektronen sind aufgrund ihrer geringen Trägheit beweglich genug, um eine größere Strecke zurückzulegen, bevor das HF-Feld sein Vorzeichen wechselt. Es treffen deshalb pro Zeiteinheit mehr Elektronen als (meist positive) Ionen auf den Oberflächen, die dem Plasma ausgesetzt sind, auf. Hierdurch laden sich diese gegenüber dem Plasma negativ auf. Die für diese Arbeit verwendeten Reaktoren bestehen sämtlich aus Glas, d.h. einem Isolator. Sowohl die Wände als auch die Substrate liegen auf "floating potential" (38), da die Oberflächenladung nicht an Masse abfließen kann. Die Potentialdifferenz zwischen Plasma und den Festkörperoberflächen wurde nicht gemessen, dürfte aber im Bereich von einigen -zig bis über 100 V (38) liegen.

c) Positiv geladene Ionen werden in diesem Potentialgefälle auf die negativ geladene Oberflächen hin beschleunigt. Sie nehmen dabei genügend kinetische Energie (einige 10^1-10^2 eV) auf, um Teilchen (Atome, Cluster oder Molekülfragmente z.T. in ionisierter Form) aus der getroffenen Oberflächenschicht herauszuschlagen. Die Schwellenenergien für diesen als "Kathodenzerstäubung", englisch "sputtering" genannten Vorgang, liegen typischerweise um 15-30 eV bei Bombardement mit Argonionen (39). Beim Auftreffen auf negativ aufgeladene Oberflächen werden die (positiven) Ionen neutralisiert und die dabei freiwerdende Ionisierungsenergie, ggf. auch die Energie elektronischer Anregungszustände, auf den Festkörper übertragen. Diese Energie, bspw. für Ar^+ und N_2^+ jeweils über 15 eV, ist häufig hoch genug, um durch Auger-Neutralisation Sekundärelektronen aus der Festkörperoberfläche

freizusetzen, die den Ionisationsgrad des Plasmas erhöhen (37). Es konnte gezeigt werden, daß durch Beschuß mit Ionen chemische Reaktionen an Oberflächen sehr stark beschleunigt werden können (40).

d) Die UV-Strahlung des Plasmas ist sehr energiereich. Ein Ar-Plasma z.B. weist bei 105 nm (≙ 1130 KJ oder 270 Kcal pro Mol) zwei sehr intensive Emissionslinien auf (41). Mit Elektronenspinresonanz (ESR) wurde gefunden, daß durch die Plasma-UV-Strahlung in Polymeren und Glas Radikalstellen in erheblicher Konzentration erzeugt werden (42, 43). Die oberflächliche Vernetzung von Polymeren mittels Plasma kann weitestgehend auf die Wirkung der Plasmastrahlung zurückgeführt werden (36). Die Eindringtiefe der Plasma-UV-Strahlung ist mit einigen μm erheblich größer als die Wirkungstiefe der unter a) bis c) beschriebenen Prozesse. Im Unterschied zu diesen wirkt sich die Strahlung deshalb bei der Plasmapolymerisation nicht nur das unmittelbare Aufwachsen der Polymerfilme aus, sondern auch auf die Tiefe der abgeschiedenen Schicht, was z.B. zu weiterer Vernetzung führen kann. Der sichtbare Anteil der Plasmastrahlung wird meist wenig absorbiert, der Infrarotanteil führt lediglich zur Erwärmung.

3. Abscheidung makromolekularer Schichten mittels Niedertemperaturplasmen ("Plasmapolymerisation")

3.1. Entwicklung

Über die "Kondensation" von Azetylen oder Benzol unter der Einwirkung einer stillen Entladung (einer Form des Niedertemperaturplasmas) zu organischen Schichten wurde bereits Ende des letzten Jahrhunderts berichtet (44). Die Umsetzung der Erkenntnis, daß organische Gase und Dämpfe durch Niedertemperaturplasmen polymerisiert werden können, zu Patenten erfolgte erst in den 50er Jahren dieses Jahrhunderts (45). Kommerzielle Anwendungen aus dieser Zeit sind jedoch nicht bekannt. Anfang der 60er Jahre setzten systematische Untersuchungen ein über:

a) Polymerisationsverhalten verschiedener Klassen von Ausgangssubstanzen
b) Auswirkung der Verfahrensparameter auf den Abscheidevorgang
c) Physikalische, chemische und biologische Eigenschaften der abgeschiedenen Schichten

d) Mechanismus und Kinetik der zur Schichtbildung führenden Reaktionen.

Der gegenwärtige Stand dieser Untersuchungen soll im folgenden kurz umrissen werden.

3.2. Das Polymerisationsverhalten verschiedener Substanzklassen

Es stellte sich heraus, daß alle bisher eingesetzten organischen Verbindungen im Plasma polymerisiert werden können, wenn auch hierzu bei einzelnen Substanzen recht spezielle Bedingungen, bei CF_4 beispw. H_2-Zusatz (46), notwendig sind.
Beim Vergleich verschiedener Klassen von Ausgangssubstanzen zeigten sich folgende Tendenzen im Polymerisationsverhalten:

a) Als Faustregel gilt, daß die Abscheiderate (= Dicke der aufgewachsenen Schicht pro Zeiteinheit) umso höher ist, je ungesättigter die Ausgangsverbindung, z.B.:
   Alkane $\leq$ Alkene $<$ Alkine (47, 48, 49) bzw.
   Buten $<$ Butadien (49)
b) Ringverbindungen polymerisieren leichter als offenkettige:
   Aliphaten $<$ Alizyklen $<$ Aromaten (7)
c) Bei gleicher elektrischer Leistung des Plasmas fällt die Polymerisationsrate homologer Verbindungen mit steigender Molekülmasse, z.B. Ethen $>$ Propen $>$ Buten (49)
d) Verbindungen, die Silizium oder Stickstoff (in Form von -NH-, $-NH_2$, -CN oder in Form von Heterozyklen) enthalten, bilden mit mittlerer bis hoher Abscheiderate Polymerschichten, deren Gehalt an Heteroatomen meist dem der Ausgangsverbindung entspricht (50, 51)
e) Dagegen neigen Chlor- und Sauerstoff- (in Form von C=O, -O-C=O, -O- oder -OH) haltige Monomere im Plasma zur Zersetzung und scheiden meist nur langsam Schichten mit deutlich erniedrigtem Anteil von Heteroatomen ab (50, 51).

3.3. Auswirkung der Verfahrensparameter auf die Polymerisation

Die chemischen Vorgänge im Plasma werden im wesentlichen durch folgende Parameter bestimmt (46):

- Dichten N_i der verschiedenen Gasteilchen, insbesondere der einzelnen reaktiven Spezies (angeregte Moleküle, Radikale, Ionen)
- Verweilzeit τ dieser Teilchen im Plasma
- Elektronendichte N_e
- Energieverteilung der Elektronen f(E)

Keiner dieser Plasma-Parameter kann jedoch bei der Durchführung der Versuche direkt eingestellt werden, sie können nur indirekt beeinflußt werden über die dem Experimentator zugänglichen Verfahrensparameter, wie:

- Gasdurchflußrate F (in cm^3/min); in dieser Arbeit immer bezogen auf Normaldruck
- Druck p
- Verdünnungsgrad des oder der Monomeren mit einem Trägergas (z.B. Argon)
- Frequenz und Betriebsweise (kontinuierlich oder gepulst) des elektrischen Feldes
- auf den Gasraum übertragene elektrische Leistung P
- Elektrodenanordnung
- Reaktoraufbau (Volumen und Form des Reaktors, Position der Gaseinlässe relativ zum Plasma).

Dabei hängen die Plasma-Parameter in komplexer Weise von den Verfahrensparametern ab. So gilt für die Verweilzeit τ eines Teilchens im Plasma: $\tau \sim \frac{pV}{F}$

wobei V das Volumen des Reaktors bei gegebener geometrischer Form ist. Wird nun zur Variation von τ der Druck p verändert, so ändern sich die vom Druck abhängigen Plasmaparameter N_i, N_e und f (E) ebenfalls. Wird die Gasdurchflußrate verändert, so ändert sich die Dichte bestimmter Spezies N_i ebenfalls. Ähnlich verwickelte Zusammenhänge gelten für die anderen genannten Plasma-Parameter. Zur weiteren Vertiefung sei hier auf die Literatur verwiesen (7, 53, 54, 55).
Die Wechselwirkung der Plasmateilchen mit der Substratoberfläche wird bei gegebenen Plasmaparametern bestimmt durch deren

- Temperatur
- räumliche Anordnung relativ zum Plasma (= Position in einem gegebenen Reaktor)
- chemische und physikalische Eigenschaften
- Potentialdifferenz gegenüber dem Plasma.

Während die ersten drei Parameter direkt kontrolliert werden können, hängt letzterer unter anderem vom Druck und der Leistung ab.

Pragmatischerweise wurde bisher meist die Auswirkung der Variation einzelner bei Konstanthalten der übrigen Verfahrensparameter auf die Abscheiderate, die physikalischen oder chemischen Eigenschaften der Polymerschicht bei gegebener Versuchsanordnung untersucht:

- Auswirkung der Frequenz der Entladungsspannung auf die Abscheiderate von C_2H_6 (56) und Effekt einer gepulsten RF-Entladung auf Abscheiderate und Eigenschaften von aus verschiedenen Ausgangssubstanzen erhaltenen Polymeren (57).
- Einfluß der Leistung auf die Abscheiderate von Acrylnitril (58) sowie die Struktur von Plasmapolymeren aus C_2H_4 (59), perfluorierten Olefinen (60), (per)fluorierten (Hetero)-Aromaten und Alicyklen (61-63).
- Auswirkung der Gaszuführungsrate auf die Abscheiderate von Acrylnitril (58) und dessen Eigenschaften (64), ferner die Struktur plasmapolymerisierten Ethens (59) und perfluorierter Olefine (60).
- Einfluß des Ausgangsdrucks (gemessen vor Einschalten der Entladung) auf die Abscheiderate von Acrylnitril (58), auf die Struktur plasmapolymerisierten Ethens (59), perfluorierter Olefine (60) sowie perfluorierten Benzols und Hexans (62). Yasuda und Hirotsu wiesen jedoch am Beispiel von Ethin, Ethen und Acrylnitril nach, daß sich der Druck nach Zünden der Entladung durch die ablaufenden Reaktionen sehr stark verändern kann und der üblicherweise angegebene Ausgangsdruck keinen exakten Verfahrensparameter darstellt (65).
- Effekt selbst nicht polymerisierender inerter oder reaktiver "Trägergase", z.B. Ar und H_2, auf die thermischen und optischen Eigenschaften von Polymeren aus Ethen, Ethin, Propan und Tetrachlorethen (66); von CO, N_2 und H_2O auf chemische Zusammensetzung und Eigenschaften plasmapolymerisierten Ethins (67) und von Ar, H_2 und Cl_2 auf die Abscheiderate von 14 verschiedenen Monomeren (68).

- Bedeutung der Art diverser Polymersubstrate für die Haftung von Plasmapolymeren aus Styrol, Acrylnitril (69), Tetramethylsilan und Tetramethylzinn (70)
- Einfluß der Substrattemperatur auf die Abscheideraten und die Qualität von Filmen aus diversen Monomeren (71, 72).
- Auswirkung der Position der Substrate im Reaktor auf Abscheiderate, chemische und physikalische Eigenschaften von Filmen aus Ethen (73, 74), die Struktur von Plasmapolymeren aus Pentafluorbezol (75), perfluorierter Olefine (62) oder p-Xylol (76).
- Die Bedeutung eines zusammengesetzten Parameters W/FM (= Leistung pro Gaszuführungsrate und Molekülmasse) als Grundlage für den Vergleich des Polymerisationsverhaltens verschiedener Verbindungen wurde von H. Yasuda und T. Hirotsu hervorgehoben (55). Da dieser Parameter jedoch die chemischen Eigenschaften der Ausgangssubstanz unberücksichtigt läßt, scheint er nur für den Vergleich homologer Verbindungen hilfreich.

Die hier zitierte Literatur gibt einen typischen Ausschnitt aus den publizierten Arbeiten wieder. Angesichts der oben angerissenen komplexen Abhängigkeit der Plasmaparameter von den Verfahrensparametern sind die im Rahmen all dieser Arbeiten gefundenen Tendenzen nicht ohne weiteres zu verallgemeinern. Sie gelten streng nur für das untersuchte chemische System und den verwendeten Reaktortyp (es können außerdem noch reaktorspezifische Verfahrensparameter, z.B. Anordnung der Gaseinlaßöffnung(en) von Bedeutung sein), den untersuchten Parameterbereich sowie die Einstellung der übrigen, nicht veränderten Parameter.
Hervorzuheben unter diesen Arbeiten, die jeweils den Effekt der Variation einzelner Parameter untersuchten, sind einige Publikationen von Shen, Bell und Mitarbeitern. Sie untersuchten die Polymerisationsprodukte von Ethan (77), Ethen (78) und Ethin (79) innerhalb eines Parameterraumes aus Druck, Gaszuführungsrate und Leistung und fanden je nach Einstellung dieser Parameter ölige Kondensate, weiche oder harte Filme sowie Pulver, deren Struktur sie mit IR-Spektroskopie näher bestimmten.
Einen weiteren Fortschritt stellen Arbeiten dar, die bei gegebener Einstellung der Verfahrensparameter die Plasmaparameter mit diagnostischen Methoden verfolgen: Die verschiedenen Neutralteilchen, positiven und negativen Ionen, konnten z.B. mit einem an den Reaktor angeflanschten

Massenspektrometer (80, 81) oder einem optischen Emissionsspektrometer (82) identifiziert und ihre relativen Konzentrationen näherungsweise bestimmt werden. Der Rückschluß von gemessener Intensität auf die Teilchendichte N_i ist jedoch bei diesen Verfahren problematisch (vgl. hierzu (83)). Mit elektrischen Sonden können Dichte N_e, Temperatur T_e und Energieverteilung f(E) der Elektronen ermittelt werden (83), es müssen jedoch Maßnahmen getroffen werden, um die Abscheidung von (isolierenden!) Polymerfilmen auf den Sonden zu verhindern (84). Alternativ kann N_e auch mit einer Mikrowellen-Kavität bestimmt werden (85).

3.4. Charakterisierung der abgeschiedenen Polymerfilme

3.4.1. Physikalische Eigenschaften

Im Zentrum des Interesses stand anfangs die interferometrisch (47) mit einem Schwingquarz (86) ellipsometrisch (87) oder gravimetrisch (88) bestimmte Dicke. Im Hinblick auf technische Anwendung wurden ferner die Haftung auf Metallen (87, 89, 90 91), Kunststoffen (70, 88, 91) und Glas (88, 90) sowie die Benetzbarkeit des Plasmapolymeren mit Flüssigkeiten (92, 93) intensiver untersucht. Wegen ihrer Bedeutung für die Haftung wurde ferner die innere Spannung der abgeschiedenen Filme aus der Verbiegung der Substrate berechnet (94, 95). Schließlich wurde die elektrische Leitfähigkeit (47, 96, 97, 98) u.a. im Hinblick auf die Eignung für die Herstellung von Kondensatoren (99, 100) gemessen. Transmissions- (101, 102) und rasterelektronenmikroskopische (103) Untersuchungen zeigen je nach Einstellung der Verfahrensparameter, der Schichtdicke und Rauhigkeit der Substrate glatte Schichtoberflächen oder meist gekörnte, aber auch runzlige, waben- oder vulkankraterartige Stukturen.

3.4.2. Chemische Struktur

Bisher durchgeführte Untersuchungen mit Röntgenbeugung (4, 104) lassen keinerlei kristallinen Anteil erkennen, die Differentialthermoanalyse zeigt keinen Phasenübergang bei Erhitzen (105). Die untersuchten Polymere sind also völlig amorph. Die pulver- und filmförmigen Polymere sind üblicherweise in organischen Lösungsmitteln unlöslich, die öligen

Produkte dagegen löslich, was im ersteren Fall auf einen hohen, im letzteren Fall auf einen niedrigen Vernetzungs- bzw. Verzweigungsgrad hindeutet. Die Unlöslichkeit und das geringe Volumen der Filme erschweren bzw. verunmöglichen die Anwendung etlicher wertvoller Methoden zur Strukturaufklärung, bzw. NMR und Elementaranalyse.
Die IR-Spektroskopie ist die bisher verbreitetste Methode zur Analyse der chemischen Struktur der Plasmapolymerfilme. Die Banden sind allerdings meist deutlich verbreitert, was auf die rigide (da vernetzte) Polymermatrix zurückgeführt werden kann. Entsprechend wurden mit IR in aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen hergestellten Plasmapolymeren nur kurze $(CH_2)_n$-Ketten festgestellt (106). Weiter wurde gefunden, daß die Struktur der Monomeren offenbar aufgrund von Fragmentierung im Polymer nur teilweise erhalten blieb. Übereinstimmend hiermit entwickelten Tibbit et al. auf Basis von IR-Analysen ein Modell plasmapolymerisierten Ethens (107), demzufolge das Polymere kein ständig wiederkehrendes Strukturelement hat, ungesättigte und aromatische Gruppen enthält und pro 6 bis 10 C-Atome eine Verzweigungs- bzw. Vernetzungsstelle aufweist. IR-Spektren liefern einen qualitativen Überblick über die in den Polymeren vorhandenen funktionellen Gruppen. Spektren von typischen, aus unterschiedlichen Ausgangssubstanzen hergestellten Plasmapolymeren publizierten Yasuda et al. (108). Mittels IR-Spektroskopie wurde verschiedentlich gezeigt, daß mit Plasma hergestellte Polymerfilme im Laufe der Zeit teilweise in erheblichem Umfang Sauerstoff aufnehmen ((109), vgl. auch Kap. II und IV). Durch begleitende Untersuchungen mit Elektronenspinresonanz konnten Yasuda et al. zeigen, daß Plasmapolymere Radikalstellen enthalten und daß die Sauerstoffaufnahme mit einer Abnahme der Radikaldichte einhergeht, die Sauerstoffaufnahme also vermutlich (zumindest teilweise) über Kombination der Radikalstellen mit dem Luftsauerstoff erfolgt (108).
Eine sehr wirkungsvolle Methode zur quantitativen Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Plasmapolymeren sowie der Bindungsverhältnisse der Elemente zueinander ist die "Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse (ESCA)". Sie erlaubt die in der Regel zerstörungsfreie Analyse von Polymeroberflächenschichten geringer Dicke, üblicherweise ca. 4 nm. ESCA wurde bisher vor allem zur Analyse von fluor- (siehe z.B. 60, 74, 62) und metallhaltigen (siehe z.B. 110-113) Plasmapolymeren herangezo-

gen. Da die Methode u.a. wegen des hohen Aufwands in der Chemie bisher wenig populär ist, wird sie im Anhang näher erläutert.
Eine für die Untersuchung von Plasmapolymeren bisher selten angewendete, aber leistungsfähige Analysentechnik ist die Festkörper-^{13}C-NMR. Hiermit konnten die unterschiedlichen chemischen Umgebungen von Kohlenstoff in plasmapolymerisiertem Tetrafluorethylen (114), aber auch Ethan, Ethen und Ethin (114, 115) und Toluol (115) quantitativ bestimmt werden. Da ESCA die unterschiedlichen chemischen Umgebungen in Kohlenwasserstoffpolymeren bisher praktisch nicht auflösen,und IR diese praktisch nicht quantifizieren kann, ist die Methode eine wertvolle Ergänzung.

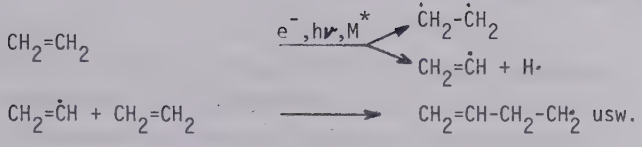
4. Mechanismus

Angesichts der Komplexität der Vorgänge im Plasma gestaltet sich die Aufklärung des Mechanismus mittels Plasma durchgeführter Polymerisationen ungleich schwieriger als bei konventionellen Polymerisationen. Die stattfindenden Vorgänge lassen sich in vier Gruppen einteilen:
- "Plasma-induzierte Polymerisation" (= Molekül-Polymerisation)
- "Plasma-Polymerisation" (= Fragmentpolymerisation)
- Abtrag ("Ätzen") des Substrats bzw. der abgeschiedenen Polymerschicht
- Reaktionen innerhalb des abgeschiedenen Polymeren unter Einfluß des Plasmas.

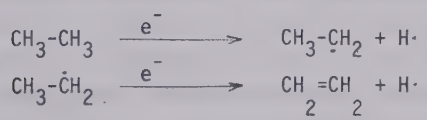
Im folgenden soll auf diese Vorgänge näher eingegangen werden.

4.1. Plasma-induzierte Polymerisation

Auf diesem, von H. Yasuda auch als "molekulare Polymerisation" (17) bezeichneten Reaktionsweg werden im Sinne der konventionellen Chemie polymerisierbare Moleküle, die z.B. C-C-Mehrfachbindungen oder kleine Ringe enthalten, durch das Plasma zu einer Kettenreaktion gebracht. Das Plasma bewirkt hierbei nur den Kettenstart, z.B. durch Elektronenstoß, ein UV-Quant oder Stoß eines metastabil angeregten Teilchens.



Als Initiatoren können auch Radikalbruchstücke selbst nicht polymerisierender Moleküle dienen. Grundsätzlich sind auch an- und kationische Mechanismen denkbar, aber weniger wahrscheinlich (s.u.).
Plasma-induzierte Polymerisation findet typischerweise in Plasmen von Verbindungen mit konventionell polymerisierbaren funktionellen Gruppen wie Alkenen, Alkinen oder Epoxiden vor allem im Bereich niedriger Leistung als Konkurrenz zur "Plasmapolymerisation" (s.u.) statt. Es kann weiter angenommen werden, daß die Schichtabscheidung aus Plasmen konventionell nicht polymerisierbarer Substanzen, z.B. von Alkanen, zu einem Teil über diesen Reaktionsweg erfolgt, indem die polymerisierbaren Verbindungen im Plasma gebildet werden:



Die plasmainduzierte Polymerisation ist nahezu alleiniger Reaktionsweg, wenn die Monomeren vor direktem Kontakt mit dem Plasma verschont werden und die Polymerisation durch aus dem Plasma heraustretende Teilchen wie Photonen, Radikale oder metastabil angeregte Atome bzw. Moleküle initiiert wird. Dies kann experimentell realisiert werden, indem ein gasförmiges Monomeres in einen Gasstrom (z.B. Argon), nachdem dieser aus einer Glimmentladung ausgetreten ist, injiziert wird (116) (vgl. Kap. IV).
Eine andere Möglichkeit besteht darin, im Gasraum über einem flüssigen Monomeren (das hierzu ggf. vorübergehend gekühlt wird) kurzzeitig eine Glimmentladung zu zünden, worauf die Flüssigkeit (langsam) polymerisiert (117). Die so hergestellten Polymeren sind üblicherweise unverzweigt bei großer Kettenlänge und entsprechen den konventionellen.

4.2. Plasmapolymerisation

Für die in Niedertemperaturplasmen mögliche Reaktion konventionell nicht polymerisierbarer Ausgangssubstanzen wie Methan zu stark verzweigten oder vernetzten makromolekularen Schichten, hat sich der Begriff "Plasmapolymerisation" eingebürgert. In Abgrenzung zur "molekularen Polymerisation" (s. 4.1.) kreierte Yasuda hierfür die wenig überzeugende Bezeichnung "atomare Polymerisation" (17). Dagegen trifft der von Steinhauser verwendete Begriff "Fragmentpolymerisation" (118) den Kern der Sache und soll deshalb hier gebraucht werden.

Die Initiation erfolgt über Fragmentierung von Ausgangsmolekülen durch Elektronenstoß, Kollision mit metastabil angeregten Teilchen oder Einwirkung der UV-Strahlung, wobei die Fragmente von verschiedener Art sein können: Atome, Radikale, Diradikale (46), positive oder negative Ionen.
Die Propagation erfolgt durch Kombination dieser Fragmente miteinander oder mit ungesättigten Molekülen.
Die entstehenden radikalischen oder ionischen Produkte können in sinngemäßer Weise durch erneute Kombination weiterwachsen, bis Termination unter Bildung gesättigter Moleküle eintritt.
Im Unterschied zur herkömmlichen Polymerisation ist eine Reinitiation jederzeit möglich, solange sich die Produkte im Wirkungsbereich des Plasmas befinden.
Im Unterschied zur Plasma-induzierten Polymerisation entstehen immer kleine Moleküle, die nicht zum Schichtaufbau beitragen und abgepumpt werden, z.B. H_2, CO oder HF.
Da die Schichtbildung mit einer mehr oder weniger spezifischen Fragmentierung der Ausgangssubstanz notwendig verbunden ist, ist leicht einzusehen, daß dem abgeschiedenen makromolekularen Material eine typische Eigenschaft der Polymeren fehlt, nämlich aus definierten, in der Kette immer wiederkehrenden Grundbausteinen zusammengesetzt zu sein. In diesem Sinne ist die historisch geprägte Bezeichnung "Plasmapolymerisation" zumindest irreführend. Sie soll hier jedoch entsprechend dem bisherigen Sprachgebrauch als Synonym für die Abscheidung organischer Schichten aus einem Niedertemperaturplasma verwendet werden, wenn anzunehmen ist, daß die Fragmentpolymerisation der dominierende Vorgang ist.

Der hier skizzierte, sehr allgemeine Mechanismus wird zwar gemeinhin akzeptiert, es ist jedoch nicht entschieden, ob die Reaktionen nach ionischen oder radikalischen Mechanismen ablaufen. Für die maßgebliche Bedeutung positiver Ionen spricht die Beobachtung, daß sich in einer Gleichspannungsentladung jeweils aus Ethan, Ethen oder Ethin (119) bzw. Vinylverbindungen (120) gebildete Polymere ausschließlich auf der Kathode abschieden. Bei Anlegen von HF verteilten sich die Polymeren gleichmäßig auf beide Elektroden. Wurde jedoch zusätzlich zum HF-Betrieb eine Hilfselektrode nahe dem Plasma verwendet, so konnte die Abscheidung auf dieser Elektrode durch Anlegen eines positiven Gleichspannungspotentials von ca. 60V völlig unterdrückt werden, während ein negatives Potential die Filmabscheidung je nach Höhe in unterschiedlichem Maße begünstigte (120). Ebenfalls bei Verwendung einer HF-Entladung fanden Brown und Copsey (121), daß die Polymerabscheiderate umso höher war, je negativer das Potential der jeweiligen Fläche relativ zum Plasma war. Experimente von Thompson und Mayhan, bei denen die Abscheiderate plasmapolymerisierten Styrols durch elektrostatische Ablenkung der Ionen, nicht jedoch durch Radikalfänger beeinflußt werden konnte, unterstützen die Annahme eines von Kationen bestimmten Mechanismus (122). Smolinsky und Vasile schlossen aus massenspektrometrischen Untersuchungen, daß die Plasmapolymerisation von Methan vor allem über ionische Spezies verläuft (123). Lippold et al. folgerten aus ihren Experimenten mit einer Glühkathodenentladung, daß die Polymerisation von Tetrafluorethan vorwiegend über negative Ionen erfolgt (124).
Andererseits legen der geringe Ionisationsgrad (10^{-6} - 10^{-5}) und die um den Faktor von ca. 10^4 höhere Radikalkonzentration im Plasma (34) sowie die hohe Dichte von Radikalstellen in der abgeschiedenen Schicht (125) nahe, daß Radikale bei der Polymerisation eine erhebliche Rolle spielen (43, 78, 126). Bell entwickelte hierzu folgendes, allgemeines Schema (127):

Initiation:
Die gasförmige Ausgangsverbindung (das "Monomere") wird durch Elektronenstoß in Radikale gespalten:

$$e^- + M_g \longrightarrow 2\,R_g + e^-$$

oder durch H-Abspaltung in eine wasserstoffärmere Verbindung überführt:

$$e^- + M_g \longrightarrow M'_g + 2H \text{ (bzw. } H_2) + e^-$$

Die freigewordenen H-Atome können Monomermoleküle durch H-Abstraktion oder durch Addition an olefinische Doppelbindungen in Radikale überführen.

Die Erzeugung von Radikalen kann auch an der Substratoberfläche stattfinden, indem adsorbierte Monomermoleküle durch die Einwirkung von Ionen- oder Elektronenstoß bzw. energiereiche Photonen gespalten werden:

$$M_s \xrightarrow{I^+, e^-, h\nu} 2\ R_s$$

Adsorption:

Das Monomere und dessen Radikalbruchstücke werden an der Substratoberfläche adsorbiert:

$$M_g + S \longrightarrow M_s$$
$$R_g + S \longrightarrow R_s$$

Propagation:

Das Wachstum kann sowohl in der Gasphase als auch an der Oberfläche erfolgen. In der Gasphase kann dies durch Addition von Wasserstoffatomen oder größeren Radikalen an Alkene oder Alkine, die als Ausgangsmaterial vorliegen oder erst im Plasma gebildet wurden, geschehen:

$$R_g \text{ (oder H)} + M_g \longrightarrow R'_g$$

An der Oberfläche reagieren Radikale mit gasförmigem oder adsorbiertem ungesättigtem Monomeren:

$$R_s + M_g \longrightarrow R'_s$$
$$R_s + M_s \longrightarrow R'_s$$

Termination:

Durch Kombination der Radikale untereinander oder mit H-Atomen in der Gasphase oder an der Oberfläche wird das Wachstum abgebrochen.

$$R_g \text{ (oder H)} + R'_g \longrightarrow P_g$$
$$R_g \text{ (oder H)} + R'_s \longrightarrow P_s$$
$$R_s + R'_s \longrightarrow P_s$$

Reagieren primäre Radikale miteinander, so entsteht eine unverzweigte Kette. Ein primäres und ein sekundäres Radikal ergeben eine Verzweigung, zwei sekundäre eine Vernetzungsstelle.

Reinitiation:

So lange die so entstandenen Oligo- oder Polymeren dem Plasma ausgesetzt sind, ist eine Reinitiation möglich und auch wahrscheinlich. Die Elementarprozesse dabei dürften denen der Initiation analog sein:

$$e^- + P_g \longrightarrow R_g + R'_g + e^-$$

$$H + P_g \longrightarrow R_g + H_2$$

$$P_s \xrightarrow{I^-, e^-, h\nu} R_s + R'_s$$

In Anbetracht dessen, daß es also Hinweise sowohl auf ionische wie radikalische Mechanismen gibt, ist es bemerkenswert, daß sich nur wenige Publikationen finden, in denen das Zusammenwirken sowohl ionischer als auch radikalischer Vorgänge erwogen wird. So vermuteten Vasile und Smolinsky, daß ein Großteil der Spezies, die später die Polymerschicht bilden, zunächst in Form positiver Ionen vorliegt, die in Richtung der (gegenüber dem Plasma meist negativen) Substrat- bzw. Wandoberfläche driften. Dort werde wenigstens ein Teil von ihnen unter Neutralisation in Radikale überführt, die durch Kettenreaktion mit ungesättigten Molekülen oder Rekombination zur Schichtbildung beitragen (123, 128).

An einigen Systemen, z.B. Styrol (129) oder Olefinen (130) in RF-Entladungen oder Benzol in einer Gleichspannungsentladung (131), wurden kinetische Studien des Schichtwachstums durchgeführt, die gute bis befriedigende Übereinstimmung mit den zugrundegelegten Modellen ergaben.

4.3. Abtrag (= Ätzen) des Substrats bzw. der abgeschiedenen Polymerschicht

Die oben erwähnten Fragmentierungsreaktionen können nicht nur in der Gasphase, sondern auch am abgeschiedenen Polymeren stattfinden. Daher entspricht das Reaktionsgeschehen an der Festkörperoberfläche einer bestimmten Einstellung des Gleichgewichts von Abscheidung und Abtragung. Die relative Bedeutung dieser beiden konkurrierenden Reaktionen hängt entscheidend ab von den Verfahrensparametern wie Druck, Leistung und Zusammensetzung des zugeführten Gasgemisches. Beispielsweise polymerisiert CF_4 im Plasma normalerweise nicht. Es ist dagegen eines der meist

verwendeten Gase zum Plasma-Ätzen von Silizium. Unter Beimischung schon geringer Anteile von Wasserstoff polymerisiert es jedoch im Plasma. Wird die Wasserstoff-Zufuhr unterbrochen, erfolgt Abtragung des bereits abgeschiedenen Polymeren (132). Ähnliches Verhalten zeigen sauerstoffreiche Verbindungen. Selbst Kohlenwasserstoffe, die im Plasma willig polymerisieren, wirken unter geeigneten Bedingungen ätzend. Bei niedrigem Druck (einige Pa) und Zusatz von Wasserstoff können mit CH_4 III/IV-Halbleiter geätzt werden (133).
Yasuda und Hsu postulierten, daß plasmainduzierte Polymerisation ("molekulare Polymerisation"), Plasmapolymerisation ("atomare Polymerisation") und die Abtragung der Oberfläche miteinander konkurrieren. Ihrem CAP ("competitive ablation and polymer formation")-Schema (134) zufolge hängen Abscheideverhalten und Eigenschaften der aus dem Plasma abgeschiedenen Filme von der relativen Bedeutung der drei Reaktionswege ab. Diese Modellvorstellung hat sich auf den Gebieten der Plasmapolymerisation und auch des Plasmagestützten Ätzens als produktiv erwiesen.

4.4. Reaktionen innerhalb der abgeschiedenen Polymerschicht

Die aufwachsende Polymerschicht wird nicht nur an der Oberfläche, an der die oben geschilderten Reaktionen stattfinden, vom Plasma beeinflußt: Die in Abschnitt 2.2.3. geschilderten Prozesse führen zur Erwärmung, die insbesondere bei hohen Leistungen beträchtlich sein kann. Weiter kann die UV-Strahlung des Plasmas noch in einer Tiefe von einigen µm chemische Reaktionen auslösen. Denaro et al. fanden, daß die Löslichkeit mittels Plasma polymerisierten Allylalkohols mit zunehmender Entladungsdauer abnimmt und führten dies auf Vernetzung durch die Strahlung des Plasmas zurück (135). Hansen und Schonhorn (136) fanden, daß durch Einwirkung eines Edelgasplasmas auf Polyethylen eine thermisch und mechanisch stabilere, vermutlich vernetzte Deckschicht erzeugt werden kann. Systematische Untersuchungen von Yasuda et al. über die Auswirkung von Edelgasplasmen auf Polymere führten zu der Erkenntnis, daß neben Vernetzungs- auch Abbaureaktionen auftreten, deren relatives Gewicht von der chemischen Struktur der Polymere abhängt. So neigen sauerstoffhaltige Polymere vor allem zum Kettenabbau, während in reinen Kohlen-

wasserstoffpolymeren, insbesondere ungesättigten Polymeren, Vernetzungsreaktionen dominieren (137). Eine Einführung in die Vorgänge bei der Einwirkung von Glimmentladungen auf Polymere findet sich in (138).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der grobe Rahmen der bei der Plasmapolymerisation stattfindenden Vorgänge bekannt ist. Die bisherigen detaillierteren Untersuchungen beschränken sich (notgedrungen) auf einige wenige aus der Vielzahl der ablaufenden Prozesse. Dabei wurden nur in wenigen Fällen die am Polymerisationsvorgang beteiligten Spezies identifiziert. Die gewonnenen Erkenntnisse über den Mechanismus beziehen sich nur auf das untersuchte System (gekennzeichnet durch die chemische Zusammensetzung des Ausgangsmaterials, die Versuchsanordnung und einen bestimmten Bereich der Parametereinstellung). Schlüsse auf andere Systeme sind nur mit großer Vorsicht zu ziehen.

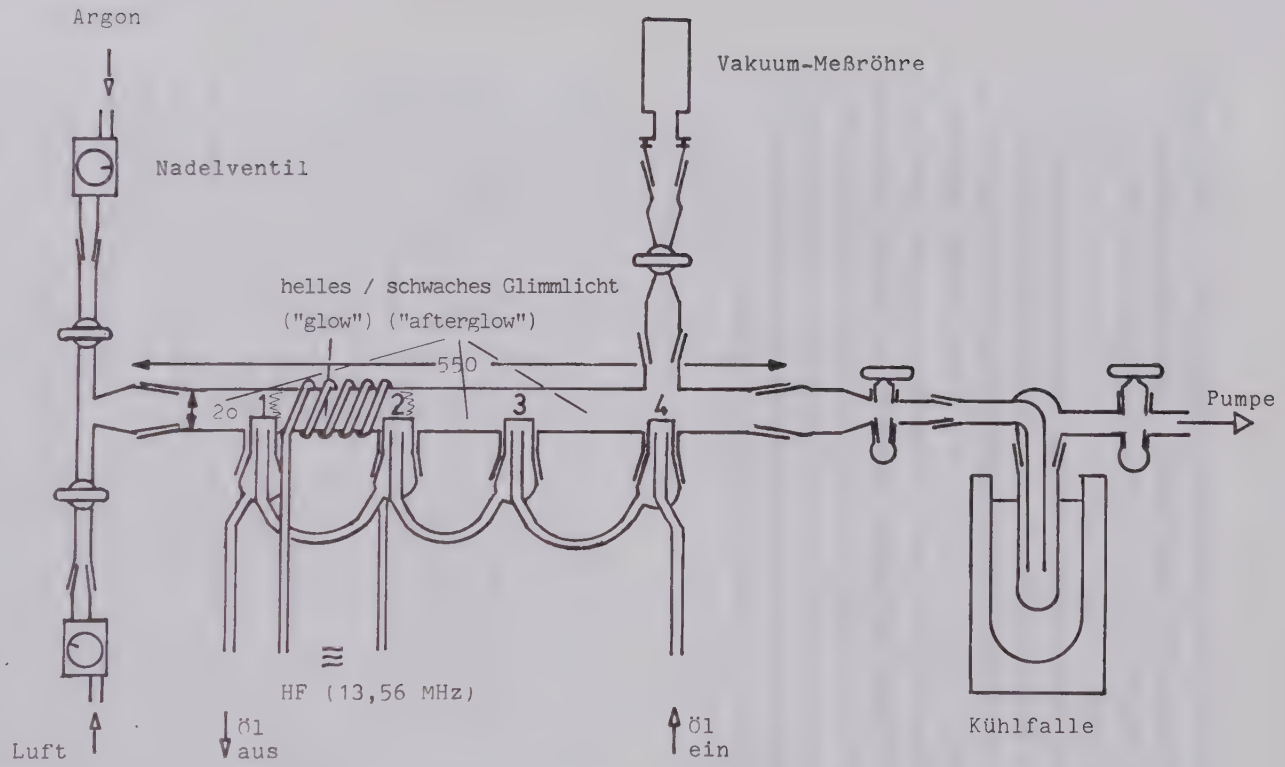


Abb.1: Reaktor, Typ I . Die Kegelschliffe sind mit PTFE-Manschetten (nicht eingezeichnet), die Hähne mit Vakuum-Schliffett gedichtet. Die Substrate können an den mit 1 bis 4 gekennzeichneten Stellen plaziert werden.

SPEZIELLER TEIL

KAPITEL I

Einwirkung von Argon- und Luftplasmen auf Glassubstrate

1. Einleitung

Vor Beginn der eigentlichen Polymerisationsversuche war zu klären, inwieweit Verunreinigungen in der Apparatur unter Plasmaeinwirkung polymerisieren und so evtl. die Ergebnisse der Polymerisationsversuche beeinflussen können. Bei der zuerst verwendeten Apparatur (s. Abb. 1) war beispielsweise mit Ausgasungen aus dem Schliff-Fett der Vakuumhähne und den zahlreichen PTFE-Dichtmanschetten der Kegelschliffe und weiter u.U. mit rückströmendem Öldampf von der Pumpe her zu rechnen.
Es wurden deshalb in Aceton gewaschene Glassubstrate (Deckgläschen für mikroskopische Präparate) Luft- und Argonplasmen ausgesetzt und anschließend mit ESCA untersucht. Die Analysen wurden mit denen unbehandelter Deckgläser verglichen.

2. Ergebnisse

2.1. Unbehandelte Glassubstrate

In Tabelle I sind die ESCA-Daten zweier unbehandelter Glassubstrate wiedergegeben. Mit der vorgegebenen, für Polymere günstigeren Analysatoreinstellung FRR ("Fixed Retardation Ratio") konnten anhand der Übersichtsspektren (s. Abb. 2) und der Elementpeaks (s. Tab. I, II, III) die Elemente C, K, O, F, Si, Na und Al nachgewiesen werden. Weil die Signale nicht integriert werden konnten, wird als Maß für die Intensität die Peakhöhe (statt, wie in Kap. II-IV die Peakfläche) verwendet. Da die Empfindlichkeitsfaktoren des Gerätes für K, Na, Al nicht bekannt sind, kann die Signalintensität dieser Elemente nur als relatives Maß für dessen Anteil im Glas verwendet werden. Die unterschiedlichen Sig-

Tabelle I: ESCA-Analysen unbehandelter Glassubstrate

Probe Nr.	Analyse Nr.	Analysen-winkel	Intensitäten in cps (counts per second) C 1s	K2p3/2	O1s	F1s	Si2p	Na2s	Al2p	Intensitätsverhältnisse C/Si	K/Si	O/Si
1	1a	35°	(1300)*	(350)	(3150)	-**	(950)	-	-	(1,37)^{x}	(0,37)	(3,32)
			1300		1700		750			1,73^{xx}		2,27
2	2a	35°	(2300)	(600)	(5300)	-	(1800)	230	-	(1,28)	(0,33)	(2,94)
			2300		2900		1440			1,60		2,01
	b	70°	(1350)	(120)	(900)	-	(400)	(120)	(90)	(3,38)	(0,3)	(2,25)
			1350		500		320			4,22		1,56

* Die Werte in Klammern sind nicht mit den entsprechenden Empfindlichkeitsfaktoren korrigiert

** "-" bedeutet: Wert wurde nicht bestimmt

x Quotienten der unkorrigierten Intensitäten werden im Text als "Intensitätsverhältnis" bezeichnet

xx Die Quotienten der entsprechend der Empfindlichkeit korrigierten Intensitäten entsprechen realen Atomzahlverhältnissen in der Probe

nalintensitäten der beiden unter gleichen Bedingungen analysierten Proben 1a und 2a erklärt sich aus der ungenauen Einstellbarkeit des Analysenwinkels ("take off-angle") von +5°. Die C/Si-, K/Si- und O/Si-Verhältnisse streuen ca 5% um den Mittelwert.
Bei einem Analysenwinkel von 35° (entsprechend einer Informationstiefe von ca. 3,5 nm) liegt das Atomzahlverhältnis O/Si erwartungsgemäß bei 2; bei 70° (ca. 1,5 nm) jedoch bei ca. 1,6 (Probe 2a). Auf allen Proben wurde ein erheblicher Kohlenstoffgehalt gefunden, das C/Si-Verhältnis liegt bei 35° um 1,7; bei 70° über 4. Bei 35° wurde ein K/Si-Signalverhältnis um 3,5 , bei 70° um 3 gefunden.

Interpretation:

Die relativen Intensitäten der C-, Si-, O- und K-Signale bei den unterschiedlichen Informationstiefen weisen auf eine dünne Deckschicht aus organischen Verbindungen, vermutlich Kohlenwasserstoffen hin, wie sie auf nicht im Ultrahochvakuum gereinigten Proben im Normalfall gefunden wird.

2.2. Im Reaktor I behandelte Gläser

In drei Versuchen wurden Deckgläschen in einem Glasreaktor nach Abb. 1 ("Typ 1") einer Behandlung mit Luft- (Druck: 26,6 Pa oder 0,2 Torr; HF-Leistung: 45 W; Dauer: 20 min) und anschließendem Argonplasma (26,6 Pa bzw. 0,2 Torr; 30 W; 60 min) bzw. dem Luftplasma allein ausgesetzt. Die Position der Gläschen im Reaktor (auf den 4 mit Öl heizbaren Substratauflagen) ist durch Ziffern (s. Abb. 1) gekennzeichnet. Dabei befanden sich die Proben an Position 2 innerhalb der intensivleuchtenden Zone des Plasmas, die Proben an Position 4 stromabwärts davon im Bereich schwacher Leuchterscheinung, dem sogenannten "afterglow".
Das Öl in den Substrathaltern hatte bei allen Versuchen Zimmertemperatur. Von daher ist zu erwarten, daß die Gläser an Position 2 vom Plasma vor allem an der Oberfläche auf eine mit den vorhandenen Mitteln nicht bestimmbare Temperatur aufgeheizt wurden. Von den an Position 4 behandelten Proben wird angenommen, daß ihre Temperatur nicht nennenswert über der Raumtemperatur lag.

Tabelle II: Mit Plasma in Reaktor Typ I behandelte Glassubstrate

Vers.Nr Anal.Nr	Plasma	Pos.	Analys. winkel	Cls*	K2p3/2	Ols	Fls	Si2p	Na2s	Al2p	C/Si	K/Si	O/Si	F/Si
1.2	26,6 Pa Luft, 45 W	2	35°	1450	0	(10000)	(450)	(3350)	-	-	(0,43)	0	(2,99)	(0,13)
a	20 min, dann				0	5500	250	2700			0,54	0	2,04	0,09
1.2	26,6 Pa Ar, 30 W	"	70°	650	0	(1600)	-	(600)	-	-	(1,08)	0	(2,67)	-
b					0	880		480			1,35	0	1,83	
1.4	"	4	35°	1100	(500)	(3000)	(550)	(900)	-	-	(1,22)	(0,69)	(3,33)	(0,61)
a						1650	290	720			1,53		2,29	0,4
2.2	26,6 Pa Luft, 45 W	2	35°	2100	(1350)	(3900)	(2650)	(1500)	-	-	(1,4)	(1,13)	(2,60	(1,77)
a	20 min					2150	1380	1200			1,75		1,79	1,15
2.2	"	"	70°	1400	(350)	(650)	(600)	(250)**	-	-	(5,60)	(1,75)	(2,60)	(2,40)
b						360	310	200			7,0		1,80	1,55
3.2	wie Versuch 1	2	35°	2200	(950)	(6400)	(2600)	(2300)	(120)		(0,96)	(0,51)	(2,78)	(1,13)
a						3520	1350	1850			1,19		1,90	0,73
	(Apparatur erwies sich jedoch als leck)													

* Alle Signalintensitäten als Peakhöhen in counts/sec . Die in Klammern gesetzten Werte sind hinsichtlich der Geräteempfindlichkeit nicht normiert. Die nicht eingeklammerten Werte sind gegen Cls normiert (s. Anhang 1)

** Verrauschtes Signal, alle hierauf bezog. Werte sind mit größerem Fehler behaftet

Ergebnis (s. Tabelle II):

a) Alle untersuchten Proben weisen ein signifikantes, mehr oder weniger intensives Fluorsignal (F/Si bei 35° Analysenwinkel zwischen 0,09 und 1,15) auf. Bei einem Analysenwinkel von 70° wurde ein F/Si-Atomzahlverhältnisse von 1,55 gegenüber 1,15 bei 35° (Versuch Nr. 2.2)gefunden. Die Fluorpeaks sind teilweise mit Halbwertzeiten von 3,0 bis 3,4 auffallend breit (s. Abb. 3). Die Breite beträgt bei einheitlicher chemischer Umgebung des Fluors üblicherweise 2 bis 2,2 eV. Man kann daraus schließen, daß sich das F1S-Signal aus je einer Komponente bei ca. 687 und 686 eV zusammensetzt.

b) Alle Proben zeigen ein intensives Kohlenstoffsignal (C/Si-Verhältnisse von 0,54 bis 1,75 bei 35° bzw. 1,53 und 7,0 bei 70° Analysenwinkel) mit Maximum bei 285 eV und einem signifikanten Anteil bei 289 eV Bindungsenergie.

c) An einer Probe (Analysen 1.2a und 1.2b) wurde kein Kalium-Signal mehr gefunden. Die im selben Versuch weiter stromabwärts an Position 4 (s. Abb. 1) behandelte Probe (1.4) zeigt dagegen ein gegenüber unbehandeltem Glas nahezu verdoppeltes K-Signal mit einem (unkorrigierten) Intensitätsverhältnis K/Si von 0,69. An einer in einem weiteren Versuch mit gleicher Einstellung der Plasmaparameter (jedoch bei undichter Apparatur) behandelten Probe (Analyse Nr. 3.2a) wurde dagegen ein signifikantes Kalium-Signal mit dem unkorrigierten Intensitätsverhältnis K/Si = 0,51 gefunden.
Anscheinend korreliert der Kaliumgehalt der Proben mit dem Sauerstoffanteil im Plasma: bei dichter Apparatur (Analysen 1.2a und 1.2b) wurde kein Kalium gefunden, bei Luftleck (Analyse Nr. 3.2a) (aus dem Abpumpverhalten geschlossen) dagegen ein leicht und nach Luftplasma (Analysen Nr. 2.2a, 2.2b) ein stark erhöhter Anteil von K gefunden.

d) Das Atomzahlverhältnis (korrigiert) O/Si bewegt sich zwischen 1,79 und 2,29 (35°) bzw. 1,80 und 2,29 (70° Analysenwinkel) und liegt damit nahe dem zu erwartenden Wert von 2.

e) Offenbar besteht eine Korrelation der Intensitäten der K2p-, C1S- und F1S-Signale (vgl. Abb. 3): bei Abwesenheit der K2p- und aller sonstige Kaliumsignale sind C1S und F1S (relativ zu Si2p) wenig intensiv (Versuch 1.2a, 1.2b in Tab. II). Umgekehrt steigen bei den anderen Proben die Intensitäten der C1S- und F1S-Signale (bezogen auf Si2p) mit der Intensität von K2p.

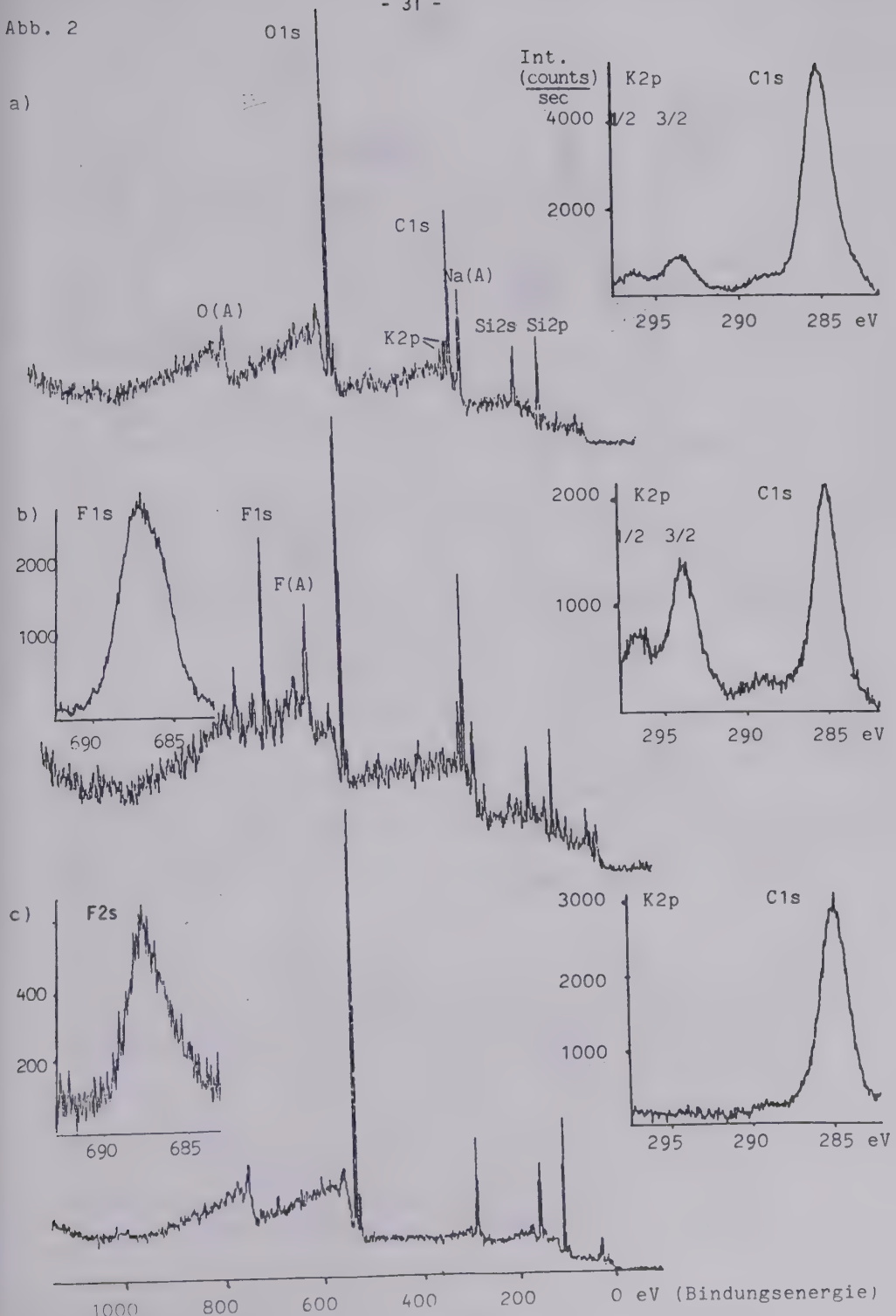
Abb. 2: ESCA-Übersichtsspektren und hochaufgelöste K2p- und Cls-Signale einiger ausgewählter Glasproben

a) unbehandelte Probe (Nr. 2a)

b) Glasprobe nach Luftplasma in vermutlich mit fluororganischen Verbindungen kontaminiertem Reaktor (Typ 1), Analyse Nr. 2.2a

c) Probe nach Luft-, dann Argonplasma im Reaktor Typ 2, Analyse Nr.6.4.al

Abb. 2


a)
O1s
C1s
Na(A)
O(A)
K2p
Si2s Si2p
Int. (counts) / sec
4000
2000
K2p
C1s
1/2 3/2
295 290 285 eV
b)
F1s
F1s
F(A)
2000
1000
690 685
2000
1000
K2p
C1s
1/2 3/2
295 290 285 eV
c)
F2s
400
200
690 685
3000
2000
1000
K2p
C1s
295 290 285 eV
1000 800 600 400 200 0 eV (Bindungsenergie)

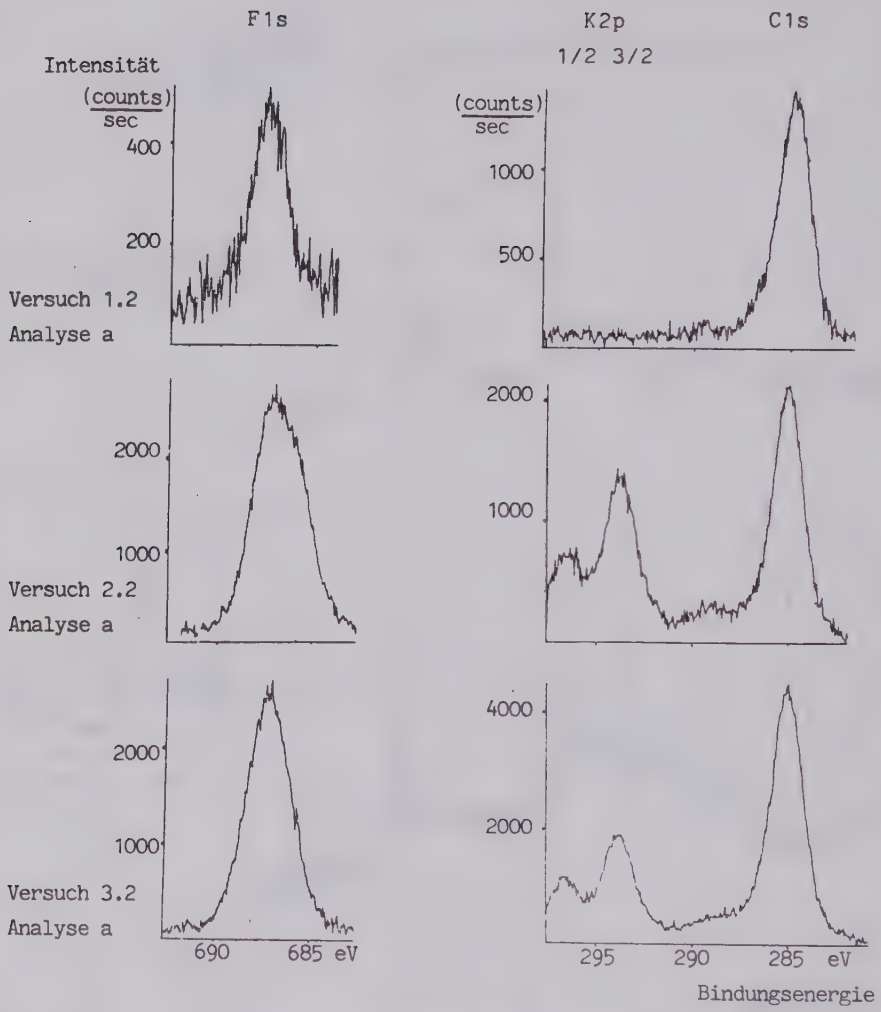


Abb.3: F1s, K2p und C1s-Signale von in Versuch 1 bis 3 behandelten Glasproben (35^{o} Analysenwinkel , vergl. Tab. II).Die Korrelation der Intensitäten der Fluor- und der Kaliumpeaks ist deutlich zu erkennen.

Interpretation:

a) Aus der Abhängigkeit der C1S- und F1S-Intensitäten vom Analysenwinkel und damit der Informationstiefe ist zu schließen, daß diese Elemente in einer dünnen Deckschicht auf dem Glas konzentriert sind. Das deutlich verbreiterte F1S-Signal deutet darauf hin, daß das Fluor zum einen an Kohlenstoff (Komponente bei höherer Bindungsenergie) zum anderen an Silizium (Komponente bei niedrigerer Bindungsenergie) gebunden ist. Die Komponente des C1S-Signals bei 289 eV ist vermutlich auf Fluor-Kohlenstoff-Bindungen der Konfiguration R-CHF-R zurückzuführen. Das Fehlen einer Signalkomponente zwischen 290 und 292 eV macht deutlich, daß nicht mehr als 1 Fluoratom an ein Kohlenstoffatom gebunden ist.
Der wahrscheinliche Aufbau der Oberflächenschicht kann mit folgendem Modell beschrieben werden:

$C_xH_yF_z$ mit $y>x>z$	Deckschicht
SiO_mF_n mit $m>n$	Übergangsschicht
$SiO_2 \cdot aNa_2O \cdot bK_2O \cdot cAl_2O_3$	Glas

b) Das zunächst überraschende Vorhandensein von Fluor kann sowohl durch die zahlreichen PTFE-Teile der Apparatur als auch durch Verschmutzung der Pumpe und seiner Zuleitung durch vorangegangene Versuche mit fluororganischen Verbindungen erklärt werden.

2.3. Im Reaktor II behandelte Gläser

Mit dem Ziel, Verunreinigungen des Plasmas durch Fluor- und Kohlenstoffverbindungen sowie Luft deutlich zu vermindern, wurde ein neuer Reaktor ("Typ II", s. Abb. 4) konstruiert. Bis auf die Ventileinsätze der Absperrventile enthält er keine PTFE-Bauteile mehr. Die einzelnen Bauteile sind mit Kupplungen aus Messing verbunden, die wie die Flansche des Reaktors mit O-Ringen aus Perbunan abgedichtet sind. Der Reaktor hat eine durchgehende, heizbare Substratauflage, die die Untersuchung von Substraten entlang dem Gasstrom über eine Länge von 30 cm hinweg ermöglicht.

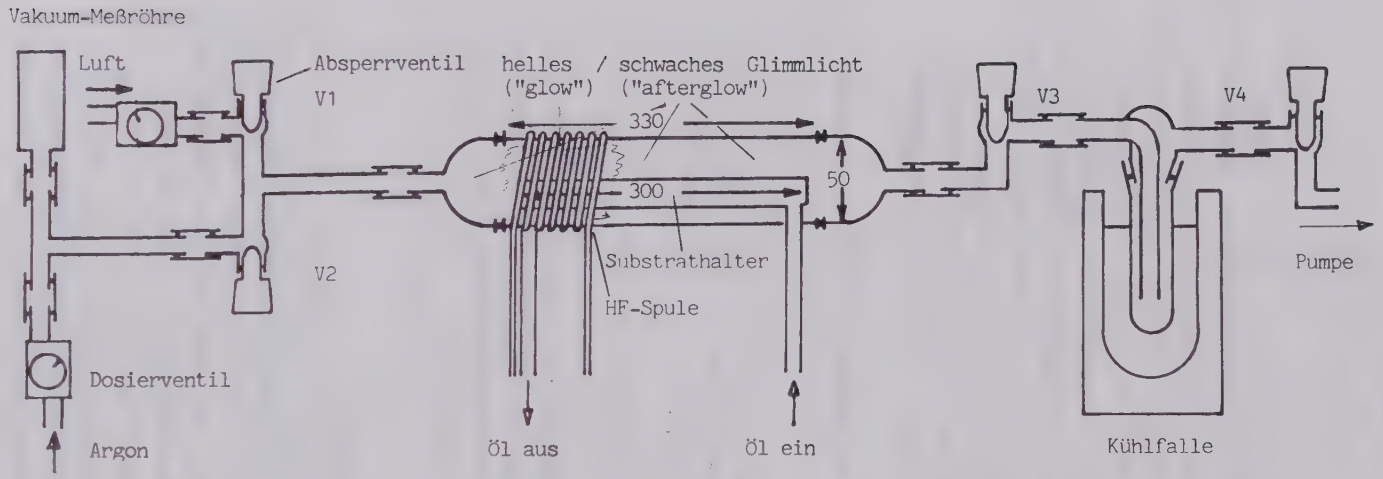


Abb.4: Reaktor, Typ II. Alle Teile sind mit O- Ringen aus Perbunan abgedichtet. Die Verschlußstopfen der Absperrventile bestehen aus PTFE.Die Position der Substrate ist durch ihren Abstand vom vorderen (hier: linken) Ende des Substrathalters, gemessen in cm, definiert.

Die Position der Substrate auf dem Substrathalter ist durch den Abstand zu dessen vorderem Ende (= 0), gemessen in cm, definiert. Das Volumen zwischen den Ventilen V1 und V3 beträgt ca. 1000 cm^3.
Mit dieser Anordnung wurden 3 Versuche mit im wesentlichen gleicher Parametereinstellung und dem bisherigen Pumpstand wie unter 2.2. durchgeführt. Ein weiterer Versuch wurde mit einem im Aufbau gleichen Pumpstand durchgeführt, mit dem nie zuvor fluorhaltige Verbindungen abgepumpt worden waren.

Ergebnis (s. Tab. III):

Versuch 4 ergab nach Plasmabehandlung im Bereich höchster Energiedichte (Position 4-6) bei 35° Analysenwinkel einen gegenüber unbehandeltem Glas um ca. 25% erhöhten O- und K-Anteil. Der Fluorgehalt liegt etwa gleich hoch wie nach Versuch 1 (s. Tab. II). Die weiter stromabwärts (Position 22-24) behandelte Probe (4.22) zeigt dagegen den gleichen O- und einen um ca. 25% niedrigeren K-Anteil wie unbehandeltes Glas. Während dieses Versuchs war die Apparatur wegen Kälteverhärtung des O-Rings an der Kühlfalle mindestens zeitweise undicht.
Versuch 5 erbrachte an Position 4-6 demgegenüber drastisch niedrigere C-, K- und F-Anteile. Das Verhältnis von Sauerstoff zu Silizium ist bei 35° Analysenwinkel fast gleich dem für SiO_2 erwarteten Wert von 2. Die Leckrate des Reaktors wurde nicht bestimmt.
Vor Versuch 6 wurde der Reaktor sorgfältig abgedichtet und anschließend eine kombinierte Desorptions- und Leckrate von $6{,}7 \cdot 10^{-3}$ $Pa \cdot dm^3 \cdot sec^{-1}$ (= $5 \cdot 10^{-5}$ $Torr \cdot l \cdot sec^{-1}$) gemessen.
Die in Versuch 6 (bei erhöhter Leistung des Argonplasmas) an Position 4-6 behandelte Probe wies kein Kalium und darüberhinaus auch kein Natrium und Aluminium mehr auf. Der Gehalt an Fluor und Sauerstoff war gleich hoch wie nach Versuch 5. Die Probe wurde nach der ersten Analyse in einem fabrikneuen, verschlossenen Schnappdeckelglas bei Raumtemperatur gelagert. Nach 28 Tagen wurde die Probe erneut analysiert (35°) und ein intensiveres C1s-, korrespondierend damit schwächere O1s- und F1s-Signale gefunden.
In Versuch 7 wurde in demselben Reaktor (Leckrate $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ $Pa \cdot dm^3 \cdot sec^{-1}$ = 10^{-4} $Torr \cdot l \cdot sec^{-1}$) jedoch mit einem von Fluorverbindungen freien Pumpstand nur ein Luftplasma (von 30 statt sonst 20 min Dauer) gezündet.

Tabelle III: Mit Plasma im Reaktor Typ II behandelte Glassubstrate

Nr.	Plasma	Pos.	Analys. winkel	Cls	K2p3/2	Ols	Fls	Si2p	Na2s	Al2p	C/Si	K/Si	O/Si	F/Si
4.4	26,6 Pa Luft	4-6	35°	2000	(450)	(5300)	(1300)	(1350)	-	-	(1,48)	(0,42)	(3,93)	(0,96)
a	45 W, 20 min					2900	680	1080			1,85		2,69	0,63
	dann													
4.4	26,6 Pa Ar		70°	1000	(80)	(1050)	(450)	(400)			(2,50)	(0,25)	(2,63)	(1,13)
b	30 W, 60 min	"				580	230	320			3,13		1,81	0,72
4.22	22-24		35°	1400	(350)	(5500)	(1300)	(1700)	-	-	(0,82)	(0,26)	(3,24)	(0,76)
a						3025	680	1360			1,03		2,22	0,50
4.22		"	70°	850	(100)	(1450)	(550)	(500)	-	-	(1,70)	(0,25)	(2,90)	(1,10)
b						800	290	400			2,13		2,00	0,73
	(Apparatur während des Versuchs zeitweise undicht)													
5.4	"	4-6	35°	1200	(250)	(9400)	(650)	(3250)	-	-	(0,37)	(0,10)	(2,89)	(0,20)
a						5170	340	2600			0,46		1,99	0,13
5.4		"	70°	500	0	(3000)	(200)	(1100)	-	-	(0,45)	0	(2,73)	(0,18)
b						1650	100	880			0,56		1,88	0,11

Nr.	Plasma	Pos.	Analys. winkel	C1s	K2p3/2	O1s	F1s	Si2p	Na2s	Al2p	C/Si	K/Si	O/Si	F/Si
6.4	26,6 Pa Luft	4-6	35°	1250	0	(7900)	(600)	(2700)	0	0	(0,50)	0	(2,93)	(0,22)
a1	45 W, 30 min					4350	300	2160			0,63		2,01	0,14
	dann													
	26,6 Pa Ar													
	45 W, 60 min													
6.4	(selbe Probe,	4-6	35°	2100	0	(1900)	(200)	(2800)	0	0	(0,75)	0	(2,82)	(0,07)
a2	4 Wo. später)					4345	100	2240			0,94		1,94	0,04
6.4		"	70°	1600	0	(750)	(150)	(600)	0	0	(2,67)	0	(2,92)	(0,25)
b2						960	80	480			3,34		2,00	0,17
	(Leckrate vor Versuch geprüft, Apparatur dicht)													
7.4	26,6 Pa Luft			1600	100	(7400)	0	(2100)	(40)	(100)	(0,76)	(0,06)	(3,52)	0
a	45 W, 30 min	4-6	35°			4070		1680			0,95		2,24	
	(anderer, von Fluorverbindungen freier Pumpstand)													

Auf der Probe wurde mit ESCA kein Fluor und noch je ein schwaches Kalium-, Natrium- und Aluminiumsignal gefunden.
Wie in Abschnitt 2.2. zeigen die Analysen allgemein die Tendenz, daß niedriger Kaliumgehalt mit geringem Fluor- und Kohlenstoffgehalt einhergeht.

3. Schlußfolgerung

Der immer noch erhebliche Fluoranteil nach Versuch 4 zeigt, daß die in Abschnitt 2.2. gefundenen Fluorgehalte allenfalls zu einem Teil auf die PTFE-Dichtmanschetten zurückzuführen sind. Die C1S-Signale wurden gegenüber 2.2. ebenfalls nicht geringer, weshalb das in 2.2. verwendete Schliff- Fett als maßgebliche Ursache ausscheidet. Diese Befunde deuten darauf hin, daß die Pumpe die Hauptquelle der Kontamination mit C- und F-haltigen Verbindungen ist.
Die Versuche insgesamt zeigen, daß die Dicke der auf den Proben gefundenen organischen Deckschicht ungeachtet der Behandlung oder Nichtbehandlung der Probe immer in der gleichen Größenordnung liegt. Die chemische Zusammensetzung dieser Schicht wird jedoch durch die Versuchsbedingungen wie Leckrate und Kontamination der Apparatur stark beeinflußt. Im Sinne des in Abschnitt 1 aufgeworfenen Problems ist festzustellen, daß zur Erzielung authentischer Polymerisationsergebnisse der Reaktor dicht und frei von Verunreinigungen, die vom Pumpstand her rückdiffundieren können, sein muß. Die nach 4 Wochen wiederholte Analyse der Probe aus Versuch 6 zeigt, daß in diesem Zeitraum keine meßbare Rückwanderung der im Glas relativ leicht beweglichen K- und Na-Bestandteile stattgefunden hat. Das Lagern genügte jedoch, um eine kohlenstoffreiche Deckschicht zu erzeugen, wodurch das C1s-Signal auf Kosten des F1s-Signals zunahm.
Als Konsequenz dieser Ergebnisse wurde in den folgenden Polymerisationsversuchen (Kapitel II-IV) folgendermaßen verfahren:

a) Es wurde der leichter abzudichtende Reaktor des Typs II zusammen mit einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Falle verwendet.
b) Die Leckrate der Apparatur wurde vor jedem Versuch überprüft und dieser erst begonnen, wenn sie kleiner als $1{,}3 \cdot 10^{-2}$ Pa·dm^3·sec^{-1} (= $1 \cdot 10^{-4}$ Torr·l·sec^{-1}) war.

c) Statt der offenbar verschmutzten Drehschieberpumpe wurde eine baugleiche, nicht verschmutzte verwendet.
d) Die ESCA-Untersuchungen wurden möglichst rasch nach Versuchsende (in der Regel innerhalb von 1,5 h) durchgeführt.

4. Interpretation der Veränderungen am Glas

Auffälligstes Ergebnis der Versuche ist die Beeinflussung der Konzentration von Natrium, Kalium und Aluminium in der Oberflächenschicht des Glases durch die Plasmabehandlung. Als Erklärung für dieses, mit einer vergleichbaren Versuchsanordnung bisher nicht beobachtete Phänomen kommen zwei grundsätzlich verschiedene Vorgänge, die möglicherweise gleichzeitig stattfinden, in Betracht:

a) Entfernung der oben genannten Atome aus dem Festkörper durch nichtstöchiometrische Kathodenzerstäubung ("preferential" oder "nonstoichiometric Sputtering" (139).
Die nach Vossen (38) zu erwartende Potentialdifferenz zwischen dem Plasma und der diesem gegenüber negativeren Substratoberflächen liegt bei einigen -zig bis ca. 100 eV. Ar^+-Ionen können innerhalb dieses Potentialgefälles möglicherweise genügend Energie aufnehmen, um durch Impulsübertragung Atome aus der Oberflächenschicht herauszuschlagen. Die Schwellenenergien für diesen Zerstäubungsprozeß liegen allgemein im Bereich von 20 bis 40 eV (140). Hierbei kann davon ausgegangen werden, daß die im Glas leicht beweglichen, lose gebundenen Alkalibestandteile (141) gegenüber dem SiO_2-Gerüst (mit niedriger Sputter-Ausbeute) bevorzugt weggestäubt werden. Die Beobachtung, daß Anteile von Luft zusammen mit Fluorverbindungen im Entladungsgas der Verarmung zumindest von Kalium entgegenwirken, kann durch Anreicherung von Sauerstoff und/oder Fluor in der Oberflächenschicht, d.h. Bildung von Oxiden bzw. Fluoriden, erklärt werden. Hierdurch wird die partielle Sputterausbeute von Kalium stark vermindert ("chemically reduced physical sputtering" (142). Tiller et al. veröffentlichten SIMS ("Secondary Ion Mass Spectrometry")-Aufnahmen mit O_2-Plasma behandelten Glases, auf denen trotz höherer Potentialdifferenz (100-300 eV) ebenfalls keine Verarmung an Kalium und auch an Natrium zu erkennen ist (143).
Davidse und Maissel fanden, daß die Zerstäubungsrate von Pyrex-Glas

schon bei geringem Sauerstoff-Zusatz zum Sputtergas drastisch fällt (144).

Zu erklären bleibt die deutliche Anreicherung von Kalium zusammen mit Fluor und Kohlenstoff in der Oberflächenschicht nach Behandlung der Proben mit einem 20-minütigen Luftplasma. Da alle Luftplasmen dieses Kapitels mit ungekühlter Falle durchgeführt wurden, muß angenommen werden, daß hierbei eine erhebliche Rückströmung (vermutlich organischer) Fluorverbindungen von der Pumpe her stattgefunden hat. Es ist bekannt, daß Fluorverbindungen im Plasma F-Atome abspalten und daß diese eine starke, chemische Ätzwirkung auf SiO_2 und Glas haben. Mogab et al. fanden, daß die Ätzrate von SiO_2 im CF_4-Plasma durch Zugabe von Sauerstoff stark heraufgesetzt werden kann (145). Sie erklärten dies mit dadurch begünstigter Entstehung von F-Atomen (weitere Produkte: CO, CO_2, COF_2) und der verringerten Konzentration von CF_3-Radikalen, die die F-Atome abfangen können. Dies dürfte bei den hier beschriebenen Versuchen ebenfalls eine Rolle gespielt haben, so daß im Endeffekt möglicherweise das SiO_2-Netzwerk schneller abgetragen wurde als die eingelagerten Kalium- (und vermutlich auch Natrium- und Aluminium-)bestandteile und diese sich in der Oberflächenschicht anreicherten.
Die intensiven F-Signale können mit Si-F-Bindungen an der Glasoberfläche und (analog den Cls-Signalen) durch Belegung der Oberfläche mit Fluorkohlenstoff-Verbindungen erklärt werden. Durch auf die Luftplasmen meist folgenden Ar-Plasmen (Kühlfalle LN_2-gekühlt) wurden diese Deckschichten vermutlich wieder weggesputtert und die Oberfläche an Alkali verarmt.

b) Verschiebung der Alkali- und Aluminiumbestandteile ins Innere des Glases.
McCaughan und Kushner (146) stellten auf Silizium eine 500 nm starke SiO_2-Schicht her und dampften hierauf eine sehr dünne Schicht von radioaktiv markiertem NaCl auf. Durch Abätzen mit Flußsäure konnten sie zeigen, daß alles Natrium in einer Oberflächenschicht des SiO_2 von 20 nm Dicke lokalisiert war. Nach 2,5 min Sputtern in einer nicht näher beschriebenen Apparatur fanden sie 91% des Natriums an der SiO_2/Si-Grenzfläche, den Rest im Oxid verteilt oder vom Substrat entfernt.
Den selben Effekt fanden Kushner et al. (147) bei Einwirkung eines Edel-

gas- oder Stickstoff-Ionenstrahls auf eine ebenso hergestellte Probe. Die optimale kinetische Energie der Ionen lag bei 500 eV, jedoch war auch bei 5 eV noch eine Auswirkung meßbar. Offenbar ist unter diesen Bedingungen das Vorzeichen der Ionenladung entscheidend, was auf einen elektrostatischen Effekt schließen läßt (148): Hughes et al. (149) fanden, daß in SiO_2 implantierte Na-Ionen unter Beschuß von O_2^+-Ionen ebenfalls an die SiO_2/Si-Grenzfläche gedrängt wurden. Dagegen konzentrierte ein Strahl von O_2^--Ionen das Natrium an der Oberfläche des SiO_2. Möglicherweise übt ein O- und F-haltiges Plasma, in dem wegen der hohen Elektronegativität dieser Elemente auch negative Ionen zu erwarten sind, denselben Effekt aus.

Aus den vorliegenden Daten läßt sich nicht entscheiden, ob die Verarmung an Na, K und Al nach Argonplasma-Behandlung auf vorzugsweise Zerstäubung oder Verschiebung ins Glasinnere entstanden ist. Es kann weiter nicht ausgeschlossen werden, daß beide Mechanismen wirksam waren.

Der Alkaligehalt von Glas beeinflußt dessen Eigenschaften, darunter die elektrische Leitfähigkeit (150), den Brechungsindex (151) und die chemische Beständigkeit gegen wäßrige Medien (152). Die beschriebene Behandlung von Glas mit einem Edelgasplasma könnte deshalb angewendet werden für:

- Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit von Glasfasergeweben für die Leiterplattenherstellung (153).
- Entspiegelung von Glasscheiben.
- Korrosionsschutz von Lichtleitfasern, DOR ("digital optical recording")-Platten (154), Glasfasern zur Verstärkung von Beton oder Glasaugen (155).
- Verbesserung der Haftung aufgedampfter Schichten, z.B. Chrom (156) auf Glas.

5. Zusammenfassung

Um zu ermitteln, ob ausgasende Materialien, insbesondere PTFE-Dichtungen, Schliff-Fett und Öle des Pumpstandes, im Plasma polymerisieren können, wurden Glassubstrate zunächst zur Reinigung einem Luftplasma, dann einem Argonplasma, das eine Polymerisation ermöglicht, ausgesetzt.
Mit ESCA wurde eine fluorierte Deckschicht aus Kohlenwasserstoffen sowie vermutlich an Silizium gebundenes Fluor gefunden. Besonders intensive Fluorsignale traten auf, wenn Luft im Plasma vorhanden war.
Weiter wurde eine drastische Abnahme des Gehalts an K, Na und Al im Glas festgestellt, wenn das Plasma frei von Luft und fluorhaltigen Verbindungen war.
Es zeigte sich, daß die Fluorverbindungen vom Pumpstand her in den Reaktor eingedrungen waren. Als Konsequenz wurde ein neuer Reaktor unter weitgehendem Verzicht auf Schliffe und PTFE-Dichtungen konstruiert, der eine wesentlich geringere Leckrate aufweist. Zur Unterdrückung der Rückströmung vom Pumpstand her wurde bei allen folgenden Polymerisationsversuchen eine mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle verwendet.

Kapitel II

Plasmapolymerisation von Acrylnitril

1. Einleitung

Acrylnitril, das als Monomeres in der Polymerchemie eine bedeutende Rolle spielt, gehörte zur Gruppe der Verbindungen, deren Polymerisationsverhalten im Plasma sehr früh systematisch untersucht wurde (47). Seither gehört es zu den meist verwendeten Ausgangssubstanzen für die Plasmapolymerisation, da es leicht und mit sehr guter Ausbeute mechanisch stabile, in der Regel gut haftende Polymerfilme bildet. Plasmapolymerisate des Acrylnitrils wurden in zahlreichen Arbeiten untersucht im Hinblick auf:

- Abscheidungsrate (55, 57, 157), häufig im Vergleich mit anderen Monomeren (42, 47, 108, 158)
- Element-Zusammensetzung, bestimmt mit klassischer Elementaranalyse (42) bzw. ESCA (159)
- IR-Spektren (94, 105, 108, 160, 161, 162)
- Benetzbarkeit (64, 93, 108)
- Dichte (163, 164)
- elektrische Eigenschaften (47, 96, 98, 165)
- Haftung auf verschiedenen Substraten (102, 157, 166)
- innere Spannung (95)
- Gaspermeabilität (64).

Außerdem prüfte man die Eignung der Polymerfilme als:

- Beschichtungen von Elektroden für elektrochemische Zwecke (167, 168)
- Selektive Membranen für Umkehrosmose (159, 169, 170, 171), Kationenaustausch (172) oder Trennung von Gasen (173)
- Wasserdampfsperrschichten (158)
- Überzüge zur Steigerung der Gewebeverträglichkeit von Implantaten (174) bzw. der Blutverträglichkeit von Membranen (175).

In den bisher bekannten Arbeiten fehlen jedoch systematische Untersuchungen der Eigenschaften, insbesondere der chemischen Zusammensetzung, als Funktion der maßgeblichen Herstellungsparameter: Elektrische Leistung und Dauer des Plasmas, Druck, Gaszuflußrate, Substrattemperatur

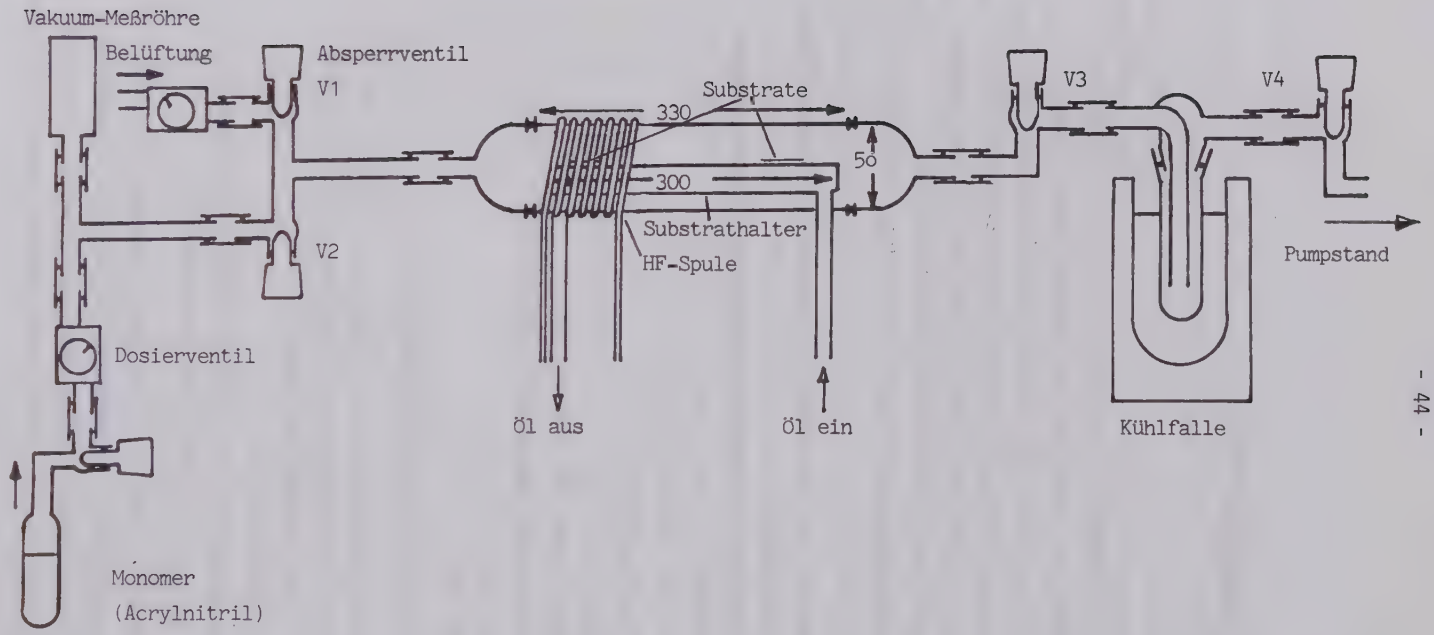


Abb. 1: Der verwendete Reaktor(Typ II, vergl. Kap.1). Die Position der Substrate ist durch ihren Abstand zum vorderen (hier: linken) Ende des Substrathalters, gemessen in cm, definiert.

und -position in einem Reaktor gegebener Geometrie.

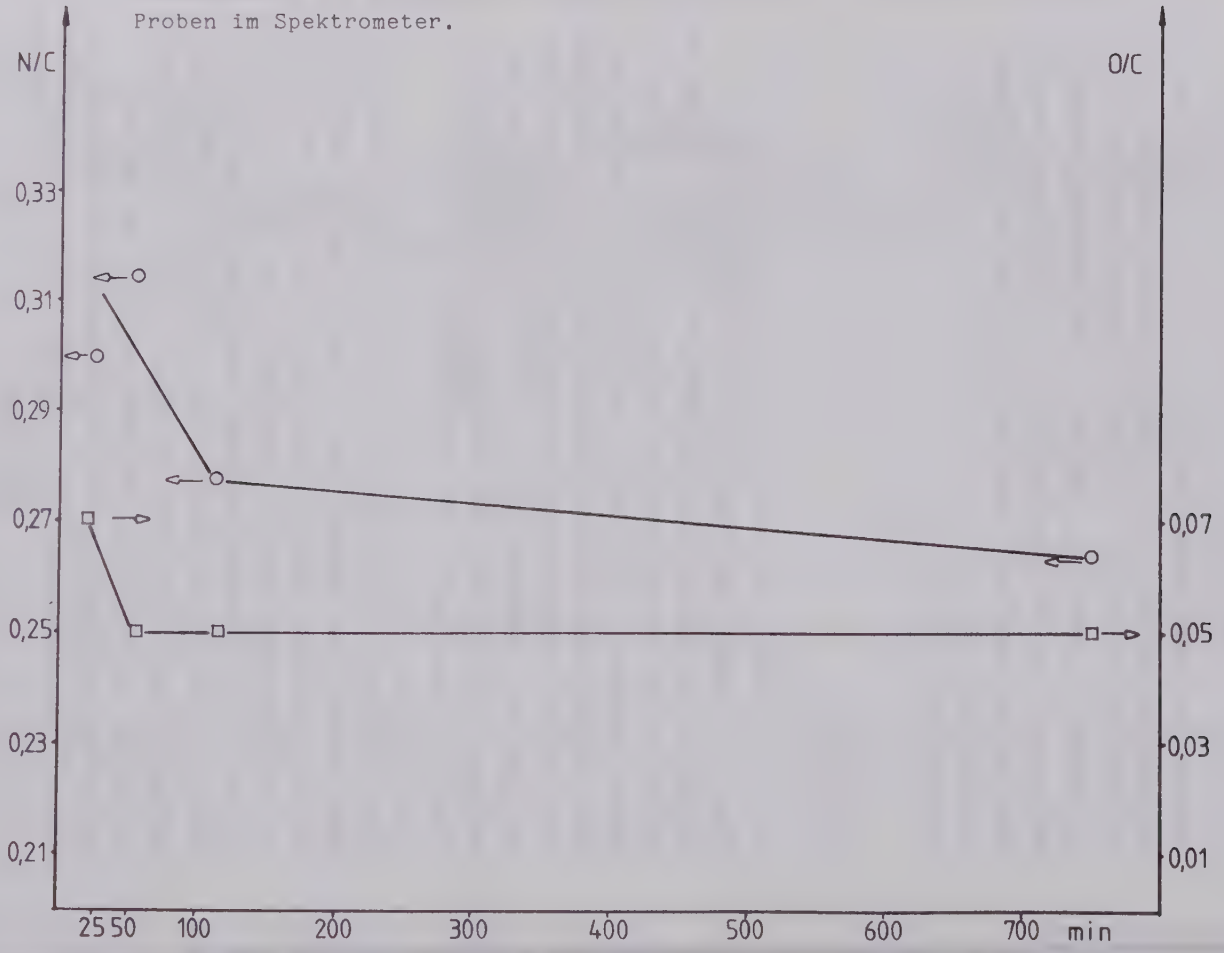
Die vorliegende Arbeit befaßt sich deshalb mit der Untersuchung des Einflusses von Leistung, Substrattemperatur und Substratposition in einem Rohrreaktor (relativ zur Monomereinlaßöffnung und HF-Spule) auf die chemische Zusammensetzung (bestimmt mit ESCA) von durch Plasmapolymerisation von Acrylnitril hergestellten Filmen. Der Ausgangsdruck (gemessen vor dem Zünden des Plasmas) und die Zuflußrate des (gasförmigen) Acrylnitrils durch den Reaktor des Typs II (vergl. Kap. I) wurden konstant gehalten.

2. Ergebnisse

Pro Versuch wurden je zwei Substrate aus Aluminiumfolie (10 x 20 mm) 3 bzw. 21 cm entfernt vom vorderen Ende auf die Substratauflage (s. Abb. 1) aufgelegt. Mit dieser Anordnung wurden je eine Versuchsreihe bei 20°C und 150°C Substrattemperatur mit von 1 bis 65 W variierter Leistung durchgeführt. Bei 1 und 2 W wurde der HF-Sender zur Erzielung eines stabilen Plasmas im Pulsbetrieb (Pulsdauer unbekannt), bei höheren HF-Leistungen kontinuierlich (cw) betrieben. Der Druck wurde vor Zünden des Plasmas auf einheitlich 13 Pa (0,1 Torr) eingestellt, die Zuflußrate des Acrylnitrils betrug bei allen Versuchen ca. 1,5 cm^3 Dampf pro Minute. Das Plasma brannte einheitlich 10 Minuten lang.

Sofort anschließend an jeden Versuch wurden die auf den 4 Substraten abgeschiedenen Filme innerhalb eines Zeitraums von typischerweise 150 min nacheinander mittels ESCA untersucht (Ergebnisse s. Tab. I und II) und einige Proben davon elf Monate später erneut analysiert (s. Tab. III). Zur Bestimmung der Analysengenauigkeit wurde eine der Proben 12 h lang im Spektrometer belassen und in diesem Zeitraum mehrfach auf gleiche Weise analysiert (s. Abb. 2). Die Abscheideraten der Polymerfilme wurden aus der Gewichtsdifferenz der Proben unmittelbar vor und nach dem Versuch bestimmt. Als Dichte der Polymeren wurden 1,4 g/cm^3 (163) angenommen.

Abb. 2: Abhängigkeit der gefundenen Elementarverhältnisse von der Verweilzeit der Proben im Spektrometer.



2.1. Streuung der Meßwerte

Wie aus den Tabellen I und II sowie den dazugehörigen Graphiken (Abb. 3, 4, 5, 6) deutlich wird, streuen die in den Polymeren gefundenen Elementarverhältnisse (N/C und O/C)* und insbesondere die Abscheidungsraten (Abb. 8 und 9) stark.
Eine gemeinsame Ursache ist die mangelnde Konstanz und Reproduzierbarkeit der Plasmabedingungen im verwendeten Reaktor, erkennbar an wechselnder Helligkeitsverteilung des Plasmas und den Newton-Ringen auf den Substraten, die inhomogene Schichtdicken des Polymeren anzeigen.

Bei der Bestimmung der Abscheideraten kommt als spezifischer Fehler die Ungenauigkeit zweimaligen Wägens der Probe hinzu. Dennoch wird durch Mittelung der bei jeweils gleicher Leistung gefundenen Abscheideraten eine Tendenz erkennbar, die mit der von Yasuda et al. (55) gefundenen weitgehend übereinstimmt.
Bei den ESCA-Untersuchungen machten sich zwei immanente Fehler bemerkbar: Die Integration der teilweise recht verrauschten N_{1s}- und v.a. O_{1s}-Peaks innerhalb nicht eindeutig zu setzender Grenzen und die unterschiedliche Verweildauer der Proben sowohl außerhalb (s. 2.4.) als auch innerhalb des Spektrometers bis zur Analyse. (Es wurden bis zu 3 Proben gleichzeitig auf einem Probenhalter ins Spektrometer eingeführt und nacheinander analysiert).

Abb. 2 zeigt, daß mit zunehmender Verweilzeit einer Probe im Spektrometer geringere Stickstoffgehalte gefunden werden. Dies kann auf die Desorption von Monomermolekülen von den Filmen und Bedeckung mit Kohlen-

* Die Tatsache, daß in den Polymeren Sauerstoff gefunden wird, obwohl das Monomere keinen enthält, überrascht zunächst. Es ist jedoch eine bekannte Erscheinung, daß Plasmapolymere an der Luft Sauerstoff aufnehmen (177), was auf langlebige, freie Radikale in der Schicht zurückgeführt wird (43, 108), die mit dem Sauerstoffmolekül (einem Biradikal) kombinieren können. Siehe auch Kapitel III und IV.

Tabelle I: Elementare Zusammensetzung (ausgedrückt durch die Atomzahlenverhältnisse O/C und N/C) und Abscheideraten der bei 20°C Substrattemperatur gefundenen Polymeren (Beobachtungswinkel: 35° und 70°)

Leistung (W)	1*	2	2	2	2	10	15	15	15	15	20	20	20	20
Versuch Nr.	D 29	D 47	D 47	D 48	D 48	D 33	D 38	D 38	D 39	D 39	D 35	D 35	D 40	D 40
Position 3-5														
35°														
Analyse Nr.	AN 37	A 119	A 120	A 124	A 125	AN 54	AN 81	AN 82	AN 85	AN 86	AN 62	AN 64	AN 89	AN 90
N/C	0,321	0,275	0,262	0,259	0,274	0,252	0,232	0,239	0,253	0,253	0,247	0,224	0,249	0,235
Mittelwert**	0,321				0,268	0,252				0,244				0,239
O/C	0,03	0,03	0,03	0,04	0,03	0,04	0,07	0,04	0,05	0,05	0,05	0,06	0,03	0,06
Mittelwert	0,03				0.032					0,052				0,05
Abscheiderate***	9/24	14	11	5	-	64/59	45	38	43	40	48	49	48	43
Mittelwert	17			10		62				42				47
70°														
Analyse Nr.	AN 38					AN 55					AN 63	AN 65		
N/C	0,260					0,250					0,250	0,220		
O/C	0,04					0,04					0,05	0,07		
Position 21-23														
35°														
Analyse Nr.	AN 39	A 121	A 123	A 126	A 127	AN 56	AN 83		AN 87	AN 88	AN 66		AN 91	AN 92
N/C	0,271	0,263	0,26	0,206	0,221	0,270	0,257	-	0,267	0,281	0,280	-	0,264	0,277
Mittelwert	0,271				0,234	0,270				0,268				0,274
O/C	0,05	0,03	0,04	0,03	0,05	0,04	0,11	-	0,06	0,04	0,04	-	0,06	0,04
Mittelwert	0,05				0,038	0,04				0,07				0,047
Abscheiderate	38/33	51	54	27	29	50/47	45	46	43	49	36	48	61	26
Mittelwert	35				40	49				46				43
70°														
Analyse Nr.	AN 40					AN 57					AN 67			
N/C	0,220					0,240					0,270			
O/C	0,05					0,06					0,06			

Tabelle I: (Fortsetzung)

Leistung (W) Versuch Nr.	35 D 41	35 D 42	35 D 42	42 D 44	42 D 44	50 D 31	55 D 50	55 D 50	55 D 51	55 D 51	65 D 63	65 D 63	65 D 64	65 D 64
Position 3-5														
35° Analyse Nr.	AN 93	AN 98	AN 99	A 107	A 108	AN 46	A 132	A 133	A 136	A 137	A 185	A 186	A 189	A 190
N/C Mittelwert	0,225	0,215	0,197 0,212	0,245	0,232 0,239	0,292 0,292	0,330	0,311	0,330	0,302 0,318	0,280	0,290	0,279	0,268 0,279
O/C Mittelwert	0,05	0,03	0,08 0,053	0,06	0,08 0,07	0,03 0,03	0,04	0,04	0,05	0,03 0,04	0,04	0,06	0,05	0,05 0,05
Abscheiderate Mittelwert	29/36	34	34 33	36	34 35	48/59 54	40	35	39	46 40	33	31	38	35 34
70° Analyse Nr.						AN 47								
N/C O/C						0,300 0,05								
Position 21-23														
35° Analyse Nr.	AN 94	A 100	A 101	A 109	A 110	AN 48	A 134	A 135	A 138	A 139	A 187	A 188	A 191	A 192
N/C Mittelwert	0,300	0,293	0,315 0,303	0,334	0,310 0,322	0,300 0,300	0,356	0,364	0,342	0,329 0,348	0,300	0,307	0,309	0,293 0,302
O/C Mittelwert	0,07	0,04	0,04 0.05	0,08	0,09 0.085	0,04 0,04	0,05	0,04	0,05	0,05 0,048	0,07	0,07	0,07	0,07 0,07
Abscheiderate Mittelwert	40/34	45	51 43	46	60 53	41/54 48	31	29	30	30 30	26	-	35	25 29
70° Analyse Nr.						AN 49								
N/C O/C						0,270 0,05								

* gepulst
** aus allen Werten bei gleicher Leistung
*** in ug/cm^2 min

wasserstoffen zurückgeführt werden. Trotz dieser Fehlerquellen ist nach Mittelwertbildung aus den mit ESCA gefundenen N/C- und O/C-Verhältnissen eine klare Tendenz abzulesen.

2.2. Vertikale Homogenität der Filme

Um festzustellen, ob die chemische Zusammensetzung der frisch abgeschiedenen Polymere vertikal homogen ist, wurde eine Anzahl von Proben (Versuche Nr. D31, D33, D35) unter zwei verschiedenen Beobachtungswinkeln (35° und 70°), entsprechend einer Informationstiefe von ca. 3,5 bzw. 2 nm (176) untersucht (s. Tab. I und II). Der Vergleich der so erhaltenen Elementverhältnisse N/C und O/C in den Polymeren zeigt, daß in der oberflächennahen Schicht (bis 2 nm Tiefe), von "Ausreißern" abgesehen, etwas mehr Sauerstoff und weniger Stickstoff im Verhältnis zum Kohlenstoff vorhanden ist.

Interpretation:

Der erhöhte Sauerstoffgehalt ist in der obersten Schicht der Filme sehr wahrscheinlich auf die allgemein gefundene, nachträgliche Oxidation von Plasmapolymeren durch Kombination freier Radikalstellen mit dem Luftsauerstoff (42, 43) zurückzuführen. Dieser Prozeß wirkt sich am stärksten an der Oberfläche des Polymeren aus. Der geringere Gehalt an Stickstoff (relativ zum Kohlenstoff) in der Oberflächenschicht wird vermutlich durch die übliche Kontamination der Oberfläche mit ca. einer Monolage von Kohlenwasserstoffen während des Transports bzw. im Spektrometer selbst vorgetäuscht (177).
Man kann deshalb den Schluß ziehen, daß die Zusammensetzung der Polymerfilme vertikal homogen ist. In der Konsequenz wurden die Spektren routinemäßig nur unter einem Beobachtungswinkel von 35° aufgenommen. Bei diesem Winkel werden höhere Zählraten erzielt, und der Effekt von Oxidation und Kontamination gering gehalten.

2.3. Einfluß der Leistung

2.3.1. 20°C, Substrate an Position 3-5:

Die in den Polymeren bei 20°C Substrattemperatur gefundenen Elementarverhältnisse O/C und N/C sind zusammen mit den Abscheideraten in Tab. I aufgeführt.
Die einzelnen O/C-Werte schwanken zwischen 0,03 und 0,08. Auch die für jede Leistung gebildeten Mittelwerte zeigen keine klare Tendenz (s. Abb. 3a). Das Verhältnis von Stickstoff zu Kohlenstoff (im monomeren Acrylnitril: 0,33) zeigt deutliche Abhängigkeit von der Leistung des Plasmas (Abb. 5a). Es fällt von 0,321 bei 1 W Leistung über ca. 0,27 bei 2 W auf ca. 0,21 bei 35 W, erreicht bei 55 W ein Maximum von ca. 0,32 und fällt bei noch höherer Leistung erneut.
Der Umriß der C_{1s} und N_{1s}-Peaks (Abb. 7) verändert sich ebenfalls mit der Leistung. Das C_{1s}-Signal besteht aus einer Komponente bei 285 eV (ausschließlich an C und H gebundene Kohlenstoffatome) und einer Komponente bei ca. 286,3 eV. Letztere resultiert im wesentlichen von an Stickstoff gebundenen Kohlenstoffatomen. Sie setzt sich vermutlich aus mehreren, nur um wenige Zehntel eV voneinander getrennten Peaks der verschiedenen Bindungsarten zwischen beiden Atomen (-C≡N, -$\dot{C}$=N-, -$\dot{C}$-$\dot{N}$-) zusammen. Der Anteil der -C-N-Komponente am Gesamtsignal geht wie das N/C-Verhältnis durch ein Minimum bei 35 W. Er ist, anders als vom N/C-Verhältnis her zu erwarten, bei 2 W höher als bei 55 W.

Interpretation:

Die Variation des Stickstoffgehalts mit der Leistung kann folgendermaßen erklärt werden:

- Bei geringer, gepulster Leistung im Bereich von 1-2 W werden die Monomermoleküle nur zu einem geringen Teil fragmentiert, das Plasma induziert eine Polymerisation vorwiegend über die C=C-Doppelbindung und die C=N-Dreifachbindung. Hierdurch bleibt der Stickstoff zum größten Teil im Polymer. Es ist beim erreichten Stand der Versuche nicht klar, ob dies v.a. auf die geringe Leistung und damit verbundene geringe Elektronen- und Ionen-Dichte und die geringe mittlere Elektronenenergie oder v.a. auf das verbesserte Abschrecken der Produkte während

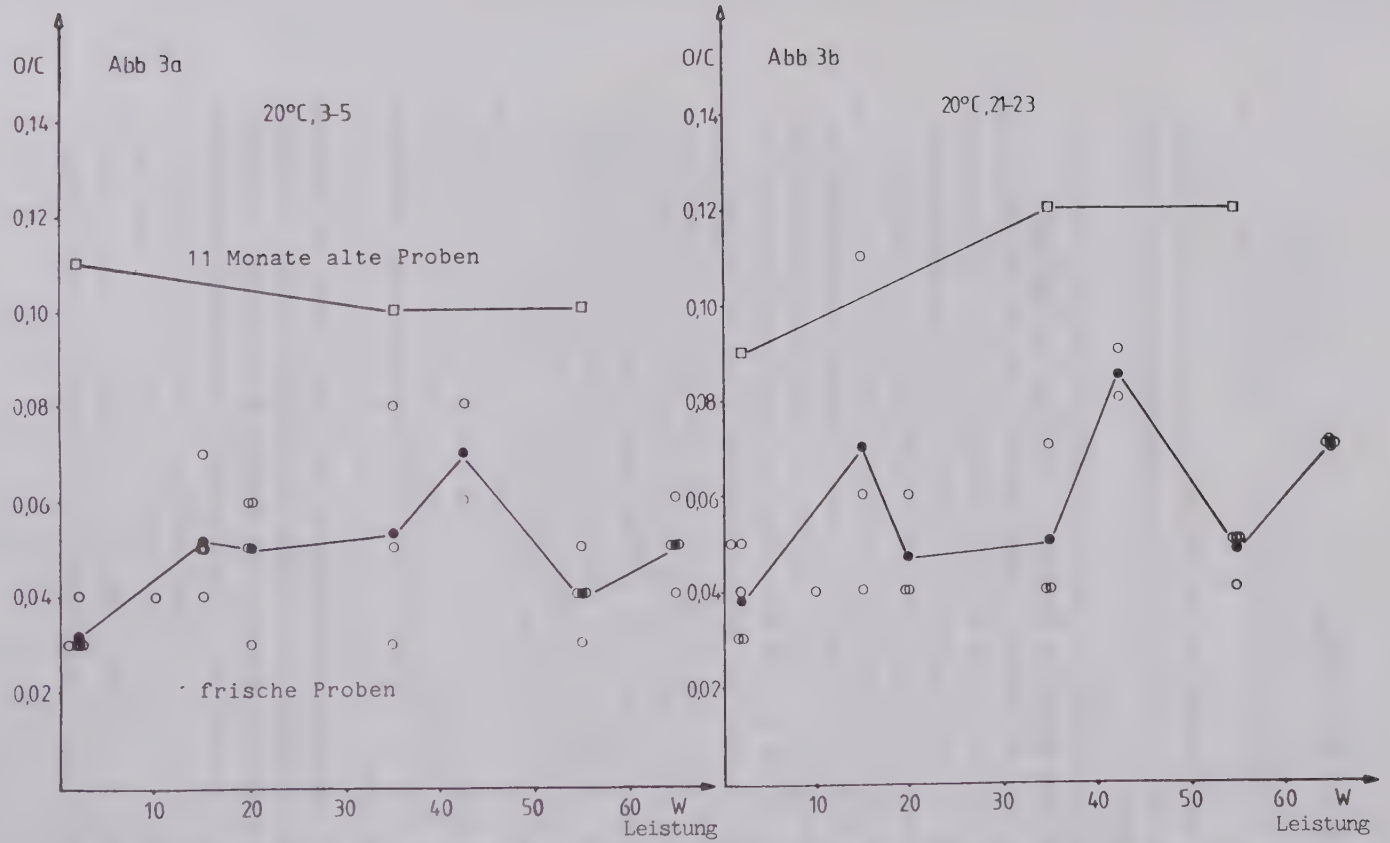


Abb.3: O/C-Verhältnis in plasmapolymerisiertem Acrylnitril in Abhängigkeit von der Plasmaleistung: a) Substratposition 3 bis 5 cm, b) Position 21 bis 23 cm vom vorderen Ende des Substrathalters entfernt. Druck: 13,3 Pa, Gaszuführungsrate: 1,5 cm^3/min, Plasmadauer: 10 min, Substrattemperatur: 20°C. Die Werte wurden wie auch in Abb.4 bis 6 mit ESCA bei einem Analysenwinkel von 35° bestimmt und beziehen sich auf eine Oberflächenschicht von 3,5 nm Dicke. Bedeutung der Symbole in Abb.3 bis 6: o: Innerhalb von 1,5 h gemessene Werte, ●: Mittelwerte hieraus, bezogen auf die jeweilige Leistung, □: Nach 11 Monaten erneut gemessene Werte.

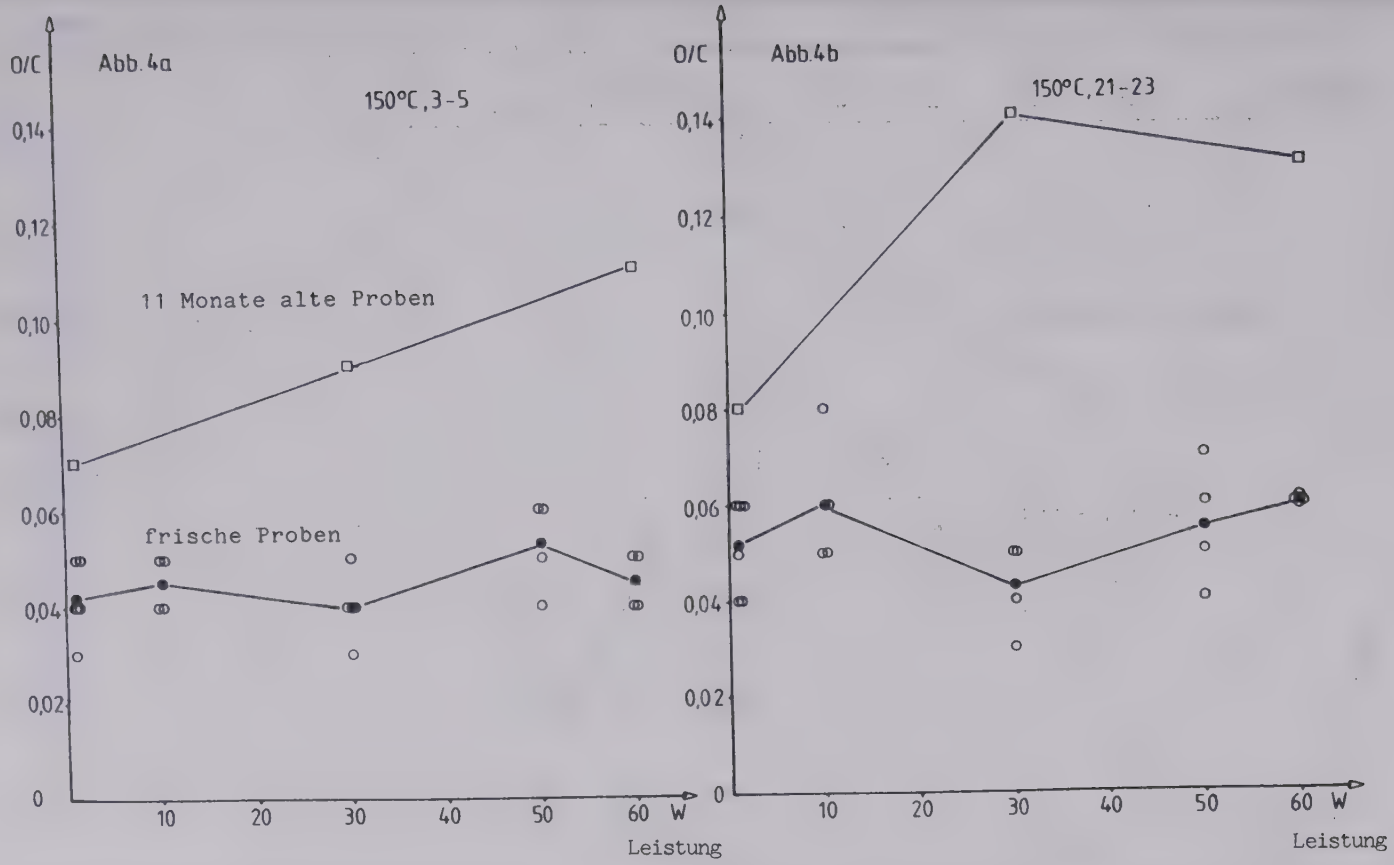


Abb.4: O/C-Verhältnis im Plasma polymerisierten Acrylnitrils. Analysen und Plasmaparameter wie in Abb.3, jedoch 150°C Substrattemperatur.

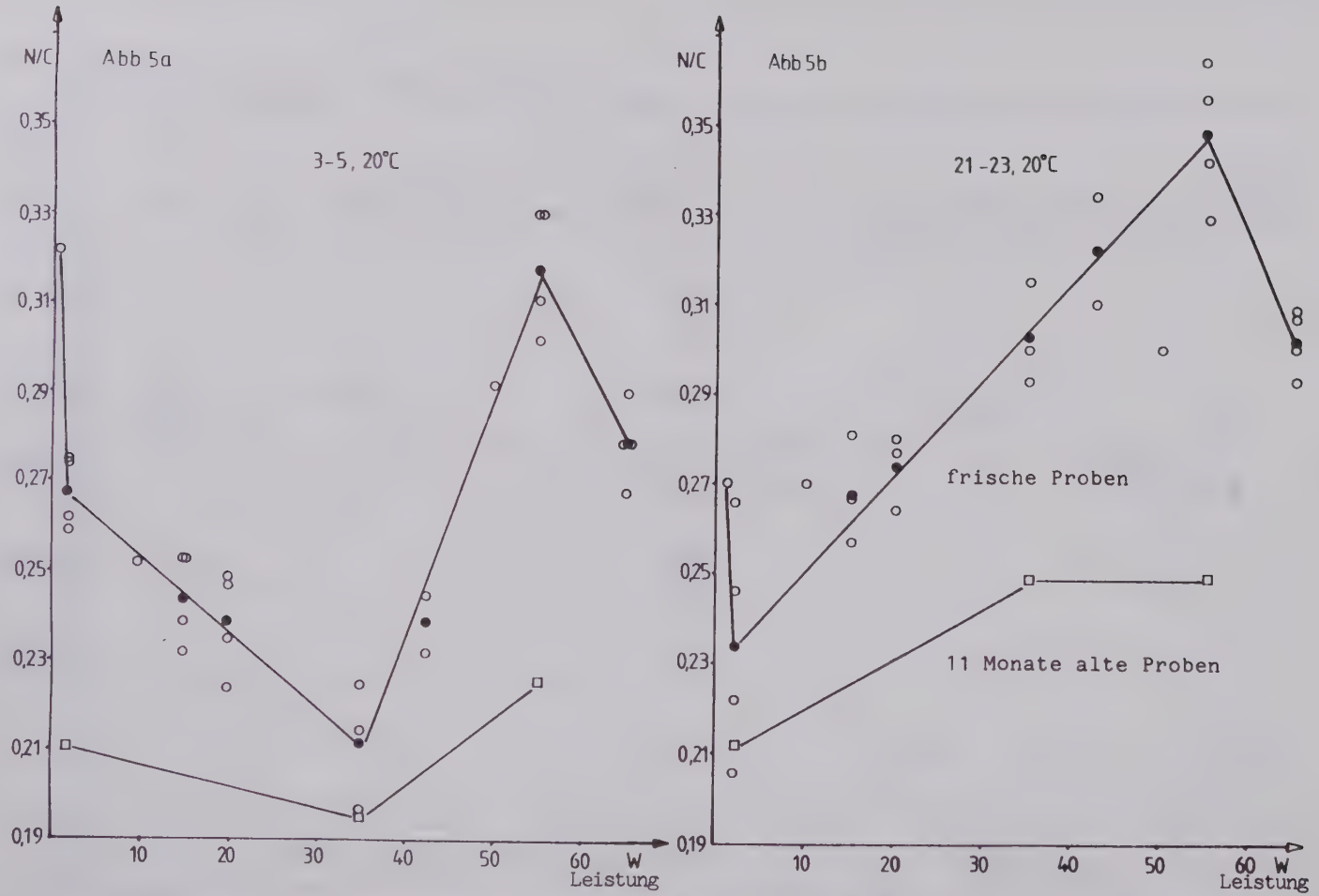
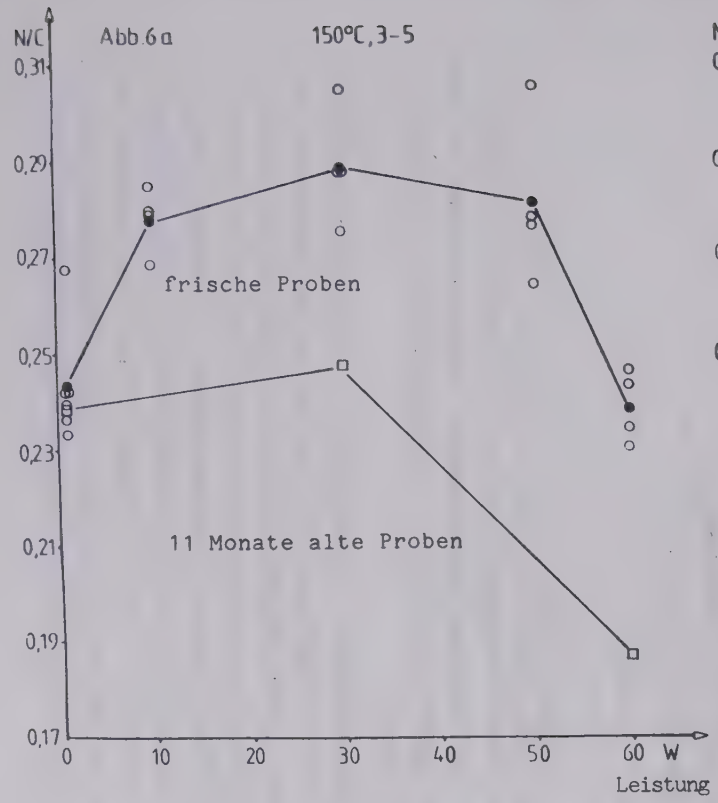


Abb.5: Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnis in plasmapolymerisiertem Acrylnitril. Analysen- und Plasmabedingungen wie bei Abb. 3.



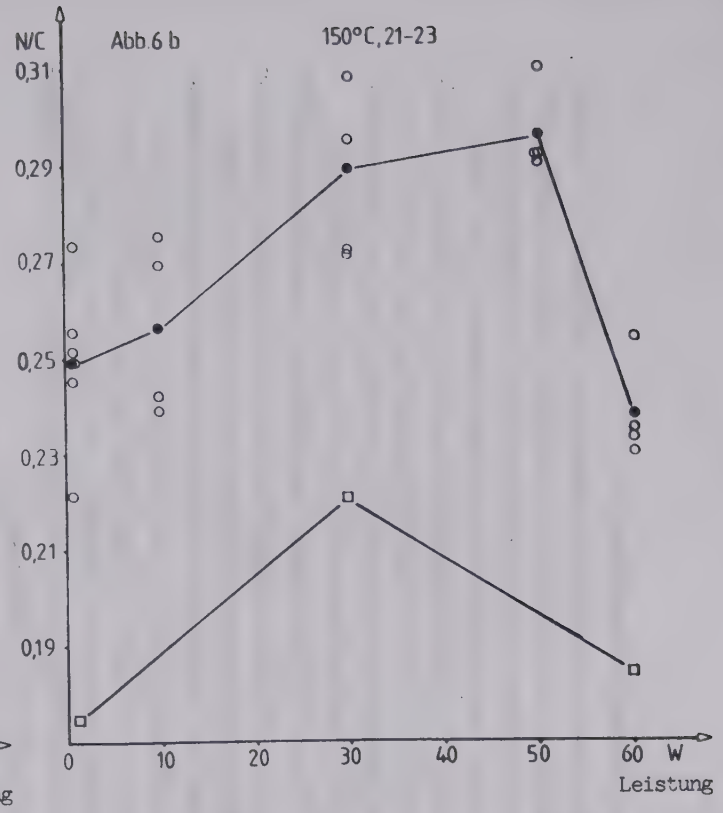


Abb.6: N/C-Verhältnis in plasmapolymerisiertem Acrylnitril. Analysen- und Plasmabedingungen wie in Abb.4.

der "aus"-Perioden zurückzuführen ist.

- Mit steigender, kontinuierlich eingespeister Leistung tritt zunehmender Zerfall des Acrylnitrils in N-haltige und N-freie Fragmente ein. Ivanov beobachtete im Massenspektrometer bei 70 eV Ionisatorenergie den Zerfall des Acrylnitrils in die Hauptfragmente: $C_3H_2N^+$, HCN^+, CN^+ und $C_2H_2^+$ (letztere beiden ein Signal) mit den relativen Intensitäten 65, 25 und 100%. Wurde die Substanz in einem Rohr durch eine Glimmentladung hindurchgeführt, fand er neben einem schwachen Molekülsignal als flüchtige Produkte H_2^+ und $CN^+/C_2H_2^+$ zu je 100% (178). Bradley setzte Acrylnitril einer geschlossenen Glimmentladung aus, d.h. nach Einfüllen des Monomerdampfs wurde die Apparatur verschlossen und während der Glimmentladung weder Monomer nachgeführt noch Gase abgepumpt. An flüchtigen Produkten fand er mittels Gaschromatographie geringe Mengen N_2 und C_2H_2, aber kein H_2, C_2H_4 oder C_2H_6. Aus der als "typisch" angegebenen Elementaranalyse des abgeschiedenen Polymeren ergibt sich ein N/C-Verhältnis von 0,297 (71). Auf Basis dieser Untersuchungen läßt sich der Zerfall des Acrylnitrils in der Glimmentladung summarisch so beschreiben:

$$CH_2{=}CH{-}C{\equiv}N \longrightarrow C_2H_2 + CN\cdot + H\cdot$$

$$H\cdot + CN\cdot \longrightarrow HCN$$

$$2H\cdot \longrightarrow H_2$$

$$2HCN \longrightarrow C_2H_2 + N_2$$

Da unter diesen Bedingungen Ethin leichter polymerisiert als HCN, und N_2 nicht nennenswert weiterreagiert, verarmt das Polymer mit steigender Fragmentierung (bei bis 35 W steigender Leistung) zunehmend an Stickstoff.

- Bei weiter ansteigender Leistung (35-55 W) liegt der gebildete Stickstoff zu einem erheblichen Teil dissoziiert vor und wird wieder ins Polymere eingebaut. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion wurde bereits durch "Copolymerisation" von Ethen (179) bzw. Ethin (180) mit N_2 mittels Plasma zu N-haltigen Polymeren nachgewiesen. Der Umriß des C_{1s}-Signals des in der vorliegenden Arbeit bei 55 W gefundenen Polymeren (Abb. 7) zeigt trotz höheren N/C-Wertes eine geringere Komponente bei 286,3 eV als das Signal des bei 2 W gefundenen Polymeren. Da die C≡N-Gruppe konventionell polymerisierten Acrylnitrils bei

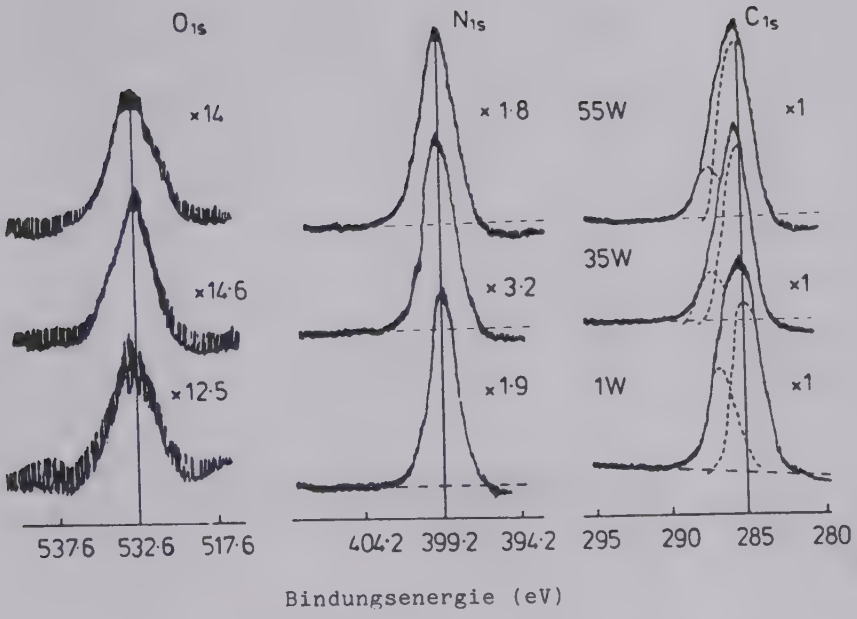


Abb. 7: ESCA-Signale von an Position 3-5 bei unterschiedlichen Leistungen abgeschiedenen Polymeren (20°C Substrattemperatur).

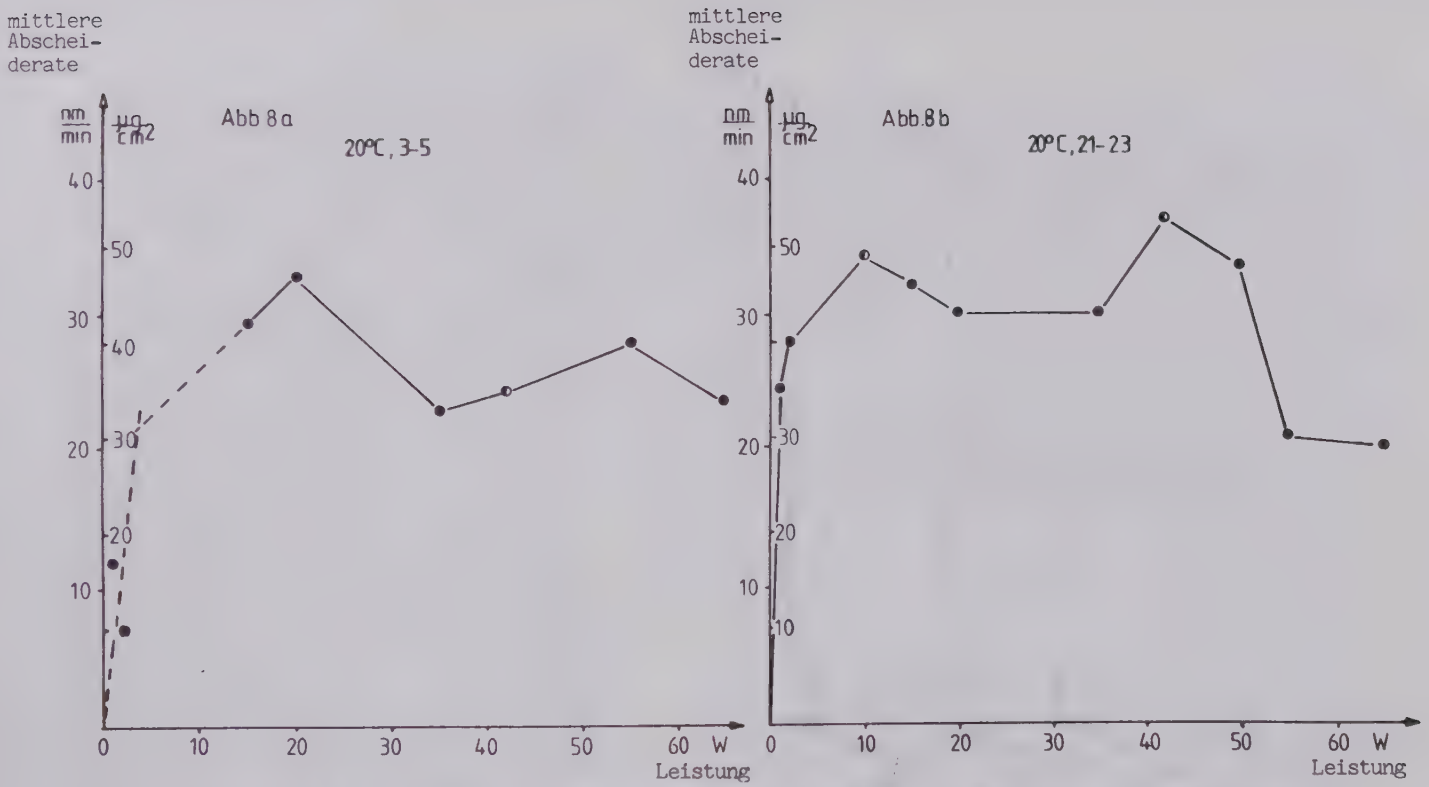


Abb.8: Abscheiderate im Plasma polymerisierten Acrylnitrils (linke Skala) in Abhängigkeit von der Leistung bei 20 °C Substrattemperatur (rechte Skala: Die gemessene Gewichtszunahme der Proben). Die eingetragenen Werte sind Mittelwerte (vergl. Tab.I). Analysen- und Plasmabedingungen entsprechen denen von Abb.3.

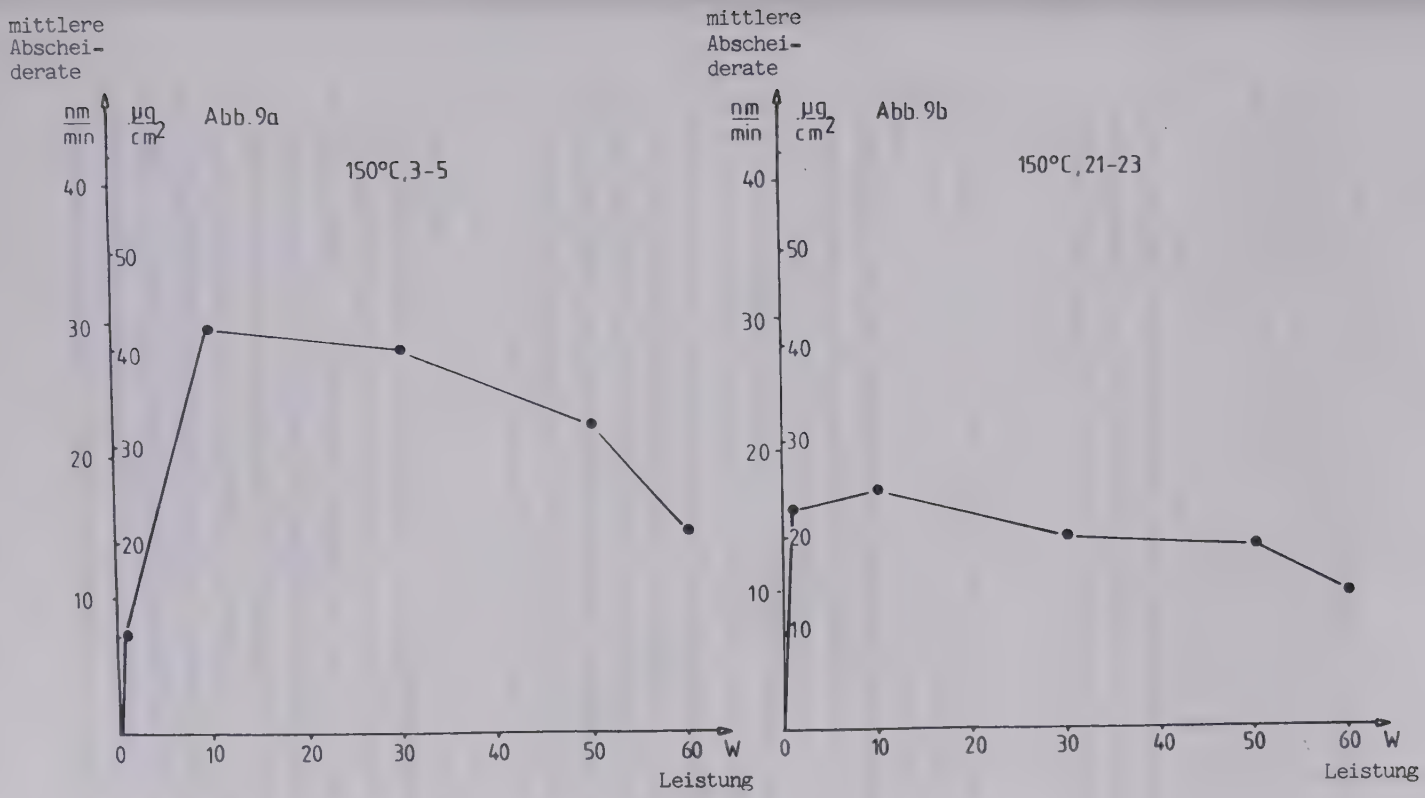


Abb.9: Abscheideraten plasmapolymerisierten Acrylnitrils bei 150°C Substrattemperatur in Abhängigkeit von der Leistung. Eingetragen wurden die Mittelwerte (vergl. Tab.II). Die Plasmaparameter entsprechen denen von Abb.4.

dieser Bindungsenergie ein sehr intensives Signal (doppelt so groß wie das von C in Kohlenwasserstoff-Umgebung) erzeugt (181), kann man schließen, daß das Plasma-Polymer bei 55 W anteilig wesentlich weniger Cyanogruppenenthält als bei 2 W, was von dem oben skizzierten Mechanismus her auch zu erwarten ist.

- Der geringere Stickstoffgehalt bei Leistungen oberhalb 55 W ist sehr wahrscheinlich auf Zersetzung des Polymeren, indiziert durch Braunfärbung und fallende Aufwachsrate (s. Abb. 8a , vgl. auch (162)) zurückzuführen.

2.3.2. 20°C, Substrate an Position 21-23

Die mit ESCA gefundenen O/C- und N/C-Verhältnisse sowie die Abscheideraten sind Tab. I zu entnehmen. Der Sauerstoffgehalt schwankt zwischen 0,03 und 0,11, wieder ohne erkennbare Tendenz (s. Abb. 3b). Der Stickstoffgehalt der Polymeren hängt sehr stark von der Leistung ab (vgl. Abb. 5b): Bei 1 W wurde ein Wert von 0,27 gefunden, bei 2 W nurmehr 0,235. Mit weiter zunehmender Leistung, bis zu 55 W, steigt das N/C-Verhältnis linear auf 0,34 an, was in etwa dem Wert der Ausgangssubstanz entspricht. Bei 65 W wurden dann, wie an Position 3-5, wieder deutlich niedrigere Werte gefunden. Die Abscheideraten sind etwa gleich hoch und zeigen die gleiche Abhängigkeit von der Leistung (s. Abb. 8b) wie an Position 3-5.

Interpretation:

Es finden dieselben Prozesse statt, wie unter 2.3.1. beschrieben, es wirkensich jedoch die Distanz der Substrate zur Zone höchster Energiedichte (Spulenbereich) und die längeren Flugzeiten der Teilchen zu den Substraten aus. Die bei sehr niedriger Leistung (1-2 W) nicht fragmentierten, sondern nur angeregten Acrylnitrilmoleküle sind, bis die Position 21-23 erreicht ist, vermutlich größtenteils verbraucht. Das Polymere wird v.a. aus Fragmenten, und zwar bevorzugt aus den stickstofffreien, wie Ethin, gebildet. Der unter Einwirkung des Plasmas gebildete Stickstoff wird großenteils abgepumpt. Mit zunehmender Leistung wächst allgemein der Fragmentierungsgrad der Teilchen in der Gasphase.und der

Anteil molekularen Stickstoffs geht zugunsten der "Copolymerisation" mit den Kohlenwasserstoff-Fragmenten zurück. Da der Einbau des Stickstoffs einen gegenüber der eigentlichen "Polymerisation" zusätzlichen Reaktionsschritt darstellt, wirkt er sich erst weiter stromabwärts auf die Zusammensetzung des Polymeren aus. Vermutlich aus diesem Grund wurden bei Leistungen von 10 W und darüber an Position 21-23 die höheren N/C-Werte gefunden.

2.4. Einfluß der Substrattemperatur

Die in Abschnitt 2.3. beschriebene Versuchsreihe wurde bei einer Substrattemperatur von 150°C, aber sonst gleicher Parametereinstellung wiederholt (s. Tab. II). Der Vergleich der Analysenergebnisse beider Versuchsreihen zeigt den Einfluß der Substrattemperatur auf die chemische Zusammensetzung der Polymerfilme.

2.4.1. 150°C, Substrate an Position 3-5

Die O/C-Werte der Polymeren schwanken über dem gesamten Leistungsbereich nur geringfügig um 0,04 (Abb. 4a) und sind im Durchschnitt etwas niedriger als bei 20°C Substrattemperatur. Die Tendenz der N/C-Werte ist gegenüber 20°C drastisch verändert: Während das N/C-Verhältnis bei 20°C Substrattemperatur durch ein Minimum von 0,21 bei 35 W geht, erreicht es bei 150°C bei 30 W ein Maximum von ca. 0,29 (s. Abb. 6a). Oberhalb 50 W fällt der Stickstoffgehalt, wie bei 20°C, stark ab. Höhe und Tendenz der Abscheideraten entsprechen denen bei 20°C Substrattemperatur (s. Abb. 8a und 9a).

Interpretation:

Der stark veränderte Verlauf der N/C-Kurve bei erhöhter Substrattemperatur kann makroskopisch-phänomenologisch so gedeutet werden, daß die Erhöhung der Substrattemperatur auf 150°C den Stickstoffanteil des Polymeren ähnlich beeinflußt hat wie eine Erhöhung der Leistung um 20 bis 30 W. So führt ein Plasma von 1 W Leistung bei 150°C zu einem ähnlichen Polymer wie ein 20 W-Plasma bei 20°C Substrattemperatur. Vermutlich

Tabelle II: Elementare Zusammensetzung und Abscheideraten der bei 150° C gefundenen Polymeren

Leistung (W) Versuch Nr.	1 D 55	1 D 55	1 D 56	1 D 56	1 D 60	1 D 60	10 D 59	10 D 59	10 D54	10 D 54
Position 3-5										
35° Analyse Nr.	A 152	A 153	A 156	A 157	A 173	A 174	A 169	A 170	A 148	A 149
N/C	0,267	0,239	0,242	0,236	0,242	0,233	0,284	0,278	0,268	0,279
Mittelwert						0,243				0,277
O/C	0,04	0,05	0,04	0,05	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04
Mittelwert						0,042				0,045
Abscheiderate	21	10	9	-	6	9	49	49	36	35
Mittelwert						11				42
Position 21-23										
35° Analyse Nr.	A 154	A 155	A 158	A 159	A 175	A 176	A 171	A 172	A 150	A 151
N/C	0,249	0,255	0,251	0,273	0,221	0,245	0,242	0,239	0,269	0,275
Mittelwert						0,249				0,256
O/C	0,06	0,06	0,06	0,05	0,04	0,04	0,08	0,06	0,05	0,05
Mittelwert						0,052				0,06
Abscheiderate	23	22	25	26	27	13	25	28	24	24
Mittelwert						23				25

Tabelle II: (Fortsetzung)

Leistung (W) Versuch Nr.	30	30	30	30	50 D 52	50 D 52	50 D 57	50 D 57	60 D 61	60 D 61	60 D 62	60 D 62
Position 3-5												
35° Analyse Nr.	A 144	A 145	A 165	A 166	A 140	A 141	A 160	A 161	A 177	A 178	A 181	A 182
N/C Mittelwert	0,304	0,287	0,275	0,287 0,288	0,264	0,305	0,276	0,278 0,281	0,234	0,246	0,243	0,230 0,238
O/C Mittelwert	0,04	0,03	0,04	0,05 0,04	0,04	0,06	0,05	0,06 0,053	0,05	0,04	0,04	0,05 0,045
Abscheiderate Mittelwert	47	50	31	32 40	27	30	35	36 32	24	22	21	18 21
Position 21-23												
35° Analyse Nr.	A 146	A 147	A 167	A 168	A 142	A 143	A 163	A 164	A 179	A 180	A 183	A 184
N/C Mittelwert	0,318	0,295	0,271	0,272 0,289	0,290	0,310	0,292	0,292 0,296	0,233	0,230	0,235	0,254 0,258
O/C Mittelwert	0,03	0,04	0,05	0,05	0,04	0,05	0,07	0,06 0,055	0,06	0,06	0,06	0,06 0,06
Abscheiderate Mittelwert	22	26	12	18 20	17	18	20	20 19	14	14	14	13 14

steuert die heiße Oberfläche einen Teil der zum Einbau stickstoffhaltiger Spezies wie HCN oder N_2 nötigen Aktivierungsenergie bei. Möglicherweise begünstigt auch die erhöhte Beweglichkeit adsorbierter Moleküle die Schichtbildung. Hierdurch erklärt sich auch die zunächst überraschende Tatsache, daß die Abscheideraten gegenüber 20°C Substrattemperatur unverändert hoch sind. In Anbetracht der i.a. mit der Temperatur fallenden Haftkoeffizienten von Gasen an Oberflächen wären verminderte Abscheideraten zu erwarten gewesen. Offenbar wurde dieser allgemein beobachtete Effekt durch den verstärkten Einbau stickstoffhaltiger Teilchen ins Polymere kompensiert. Andererseits setzt die Zersetzung des Polymeren (unter Stickstoffverlust) schon bei geringerer Leistung ein, so daß der maximale N-Gehalt der Versuche bei 20°C nicht mehr erreicht wurde.

2.4.2. 150°C, Substrate an Position 21-23

Das O/C-Verhältnis der Polymeren bewegt sich über den ganzen Leistungsbereich um 0,05 (s. Abb. 4b) und ist damit nur wenig niedriger als bei 20°C. Das N/C-Verhältnis (s. Abb. 6b) ist bei niedriger Leistung höher als bei 20°C, steigt aber mit der Leistung weniger stark an und erreicht bei 50 W ein Maximum von 0,295 (gegenüber 0,35 bei 55 W und 20°C). Bei Steigerung der Leistung um weitere 10 W fällt das N/C-Verhältnis drastisch um 0,06 ab (gegenüber 0,045 bei 20°C). Die Abscheideraten (s. Abb. 9b) zeigen den gleichen Trend wie bei 20°C, liegen jedoch um knapp die Hälfte niedriger.

2.5. Alterung der Polymeren

Zur Prüfung der Langzeitstabilität der Polymeren wurden 12 repräsentative Proben nach elfmonatiger Lagerung unter Luft ein zweites Mal mittels ESCA untersucht (s. Tab. III).

Ergebnis:
Die Sauerstoff-Gehalte der gelagerten Proben sind deutlich gestiegen und erreichen Werte bis zu ca. 0,14.(s. Abb. 3, 4, obere Kurven). Demgegenüber wurde in allen Proben erheblich weniger Stickstoff gefunden

Tabelle III: Erneute Analyse von 11 Monate gelagerten Proben

Leistung	20°C 2 W	35 W	55 W	150°C 1 W	30 W	60 W
Position 3-5						
35°						
Probe Nr.	D48/2	D41/2	D50/2	D60/1	D58/2	D62/2
Analyse Nr.	102 A	104 A	101 A	108 A	106 A	110 A
N/C	0,211	0,195	0,226	0,238	0,347	0,186
O/C	0,11	0,10	0,10	0,07	0,09	0,11
Bemerkung	breite Signale	breite Signale	breite Signale, Stufe an C1s, N1s		Stufe an C1s, N1s	Stufe an C1s
Position 21-23						
35°						
Probe Nr.	D47/3	D41/4	D51/3	D60/3	D58/4	D62/4
Analyse Nr.	103 A	105 A	100 A	109 A	107 A	111 A
N/C	0,212	0,249	0,249	0,174	0,220	0,184
O/C	0,09	0,12	0,12	0,08	0,14	0,13
Bemerkung	breite Signale	breite Signale	breite Signale, Stufe an C1s, N1s		Stufe an C1s	Stufe an C1s

(s. Abb. 5 und 6, untere Kurven). Dabei zeigen die N/C-Werte dieselbe Abhängigkeit von der Leistung wie bei den frischen Proben. Der charakteristische Umriß der C_{1s}- und N_{1s}-Signale bei höherer Leistung (vgl. 2.6.) blieb erhalten.

Interpretation:

Die Sauerstoffaufnahme von Plasma-Polymeren bei Lagerung an Luft ist eine allgemeine Erfahrung und wird auf Reaktion des Sauerstoffs mit

freien Radikalstellen im Polymeren, die sich über Monate erstrecken kann, zurückgeführt (43, 108).
Der Verlust an Stickstoff ist wahrscheinlich auf Desorption von Acrylnitril oder anderen stickstoffhaltigen Molekülen, die während und v.a. nach der Glimmentladung adsorbiert werden, zurückzuführen. Die Möglichkeit, daß eine Stickstoffabnahme in der Polymeroberfläche durch nachträgliche Adsorption von Kohlenwasserstoffen aus der Luft vorgetäuscht wird, erscheint angesichts des Erhalts der sehr charakteristischen Form der C_{1s}- und N_{1s}-Signale (s. Abb. 7) unwahrscheinlich.

2.6. Doppelbindungsgehalt der Polymere

Insbesondere bei höherer Leistung ($>$30 W) zeigten die C_{1s}- und, weniger ausgeprägt, die N_{1s}-Signale einen ungewöhnlichen Umriß: Diese Signale sitzen normalerweise als Glockenkurven auf der (wegen inelastischer Streuung der Photoelektronen zur höheren Bindungsenergie leicht ansteigenden) Grundlinie auf (vgl. Abb. 10b und Lit. (182)). Die im Rahmen dieser Arbeit bei höherer Leistung hergestellten Plasma-Polymere aus Acrylnitril zeigten dagegen asymmetrische Signale, deren Grundlinie auf der Seite höherer Bindungsenergie nahezu waagerecht und gegenüber der anderen Seite zu höherer Intensität verschoben verläuft (s. Abb. 10a und 7). Hierdurch entsteht eine Stufe in der Grundlinie, die durch das Verhältnis der Höhe h der Grundlinie (auf der Seite höherer Bindungsenergie) zur Höhe H des Peaks näherungsweise quantifiziert werden kann. Eine eindeutige Stufe ist gerade erkennbar, wenn h/H $\geq$ 0,05. In Tabelle IV sind typische Werte von h/H an C_{1s}-Signalen für verschiedene Leistungen (Substrattemperatur: 20°C, Position: 3-5) aufgeführt. Im Rahmen der Meßgenauigkeit gleiche Werte wurden auch für 150°C Substrattemperatur und an Position 21-23 gefunden.

Interpretation:

Die Asymmetrie (Stufe in der Grundlinie) der C_{1s}- und N_{1s}-Signale indiziert, daß ein erheblicher Teil der Kohlenstoff- und Stickstoffatome in ausgedehnten Mehrfachbindungssystemen gebunden ist.

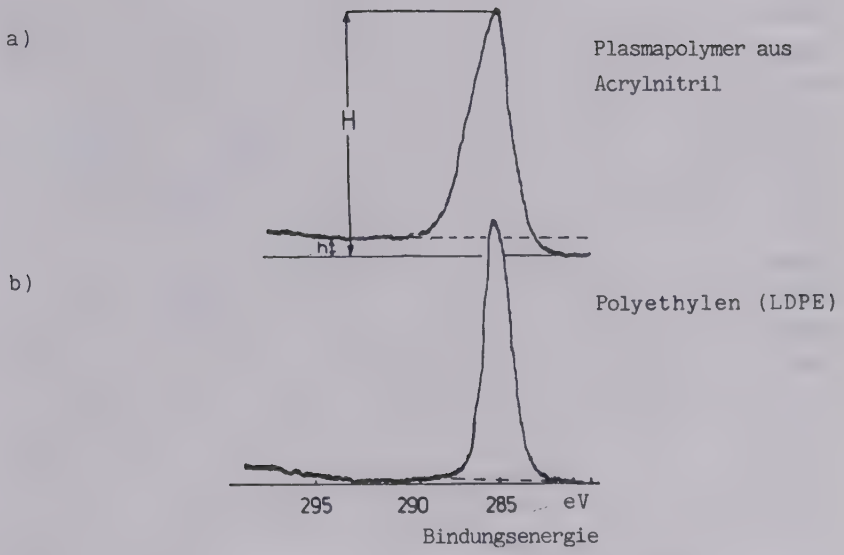


Abb. 10: Vergleich der C1s-Signale von im Plasma polymerisiertem Acrylnitril (35 W, 20° C Substrattemperatur, Position 3-5 cm) und konventionell hergestelltem Polyethylen (LDPE).

Tabelle IV: Asymmetrie (h/H) der C1s-Signale (Substrattemperatur: 20°C, Position 3-5) als Funktion der Leistung

Leistung (W)	h/H
2	0,05
35	0,062
55	0,061

Es ist wohlbekannt, daß sich das Vorliegen olefinischer oder aromatischer Doppelbindungen in Polymeren wie Polybutadien oder Polystyrol durch einen schwachen, diskreten Satellitenpeak ("shake up"-Signal) bemerkbar macht, der ca. 7 eV vom normalen C_{1s}-Signal zu höherer Bindungsenergie verschoben ist (183). Dieses "shake-up"-Signal wird durch den Elektronenübergang von einem besetzten in ein unbesetztes, virtuelles Niveau des photoionisierten Atoms verursacht. Dieser Übergang findet allgemein statt, ist aber nur im Falle niedriger Anregungsenergien (z.B. bei Mehrfachbindungen) beobachtbar. Bei höheren Energien wird das "shake-up"-Signal durch die inelastische Streuung der austretenden Photoelektronen überdeckt. Mit zunehmender Konjugation von Doppelbindungen nimmt die Zahl erlaubter "shake-up"-Übergänge zu. Hutton konnte zeigen, daß damit eine "Verschmierung" des Satelliten über einen immer breiteren Energiebereich einhergeht. Bei hohen Konjugationsgraden (z.B. bei Polyacetylen) ist ein diskretes Signal nicht mehr erkennbar, es bildet sich stattdessen eine Stufe der Grundlinie am C_{1s}-Peak aus, deren Höhe relativ zur Höhe des direkten Photoionisationspeaks ein Maß für den Konjugationsgrad des ungesättigten Systems darstellt (184). Für ein Polyacetylen mit einem h/H-Verhältnis von ca. 0,06 am C_{1s}-Signal (eigene Bestimmung aus der publizierten Abbildung) ermittelte Hutton einen Konjugationsgrad zwischen 13 und 50 (184). Ein Vergleich mit den in dieser Arbeit gefundenen h/H-Werten läßt vermuten, daß der Konjugationsgrad der bei 35-55 W erhaltenen Polymeren im selben Bereich liegt. Hiraoka und Lee erhielten nach Modifizierung konventionell hergestellten Polyacrylnitrils und Polychloracrylnitrils durch einstündiges Erhitzen auf 500°C oder mit UV- und Elektronenstrahlen eine ähnliche Asymmetrie der C_{1s}- und N_{1s}-Signale. Aus der Bindungsenergie der Peaks und aus IR-Spektren schlossen sie auf eine leiterartige, beidseitig konjugierte Kettenstruktur (181).

3. Zusammenfassung und Vergleich mit Literaturdaten

Gasförmiges Acrylnitril wurde mittels Niedertemperaturplasma bei konstantem Druck (13,3 Pa bzw. 0,1 Torr) und Gasdurchfluß (1,5 cm^3/min), Substrattemperatur von 20 und 150°C und Leistungen zwischen 1 und 65 W

in einem Rohrreaktor (Volumen: ca. 1000 cm^3) polymerisiert.
Die gravimetrisch bestimmten Abscheideraten lagen im Bereich von ca. 10 bis 35 nm/min mit einem Maximum bei 10 W.
Mit ESCA wurden in den frisch abgeschiedenen Polymerfilmen O/C-Verhältnisse um 0,05 und N/C-Verhältnisse zwischen 0,21 und 0,35 gefunden. Die O/C-Werte - der Sauerstoff wurde von den Proben nachträglich aus der Luft aufgenommen - zeigten allenfalls geringe, die N/C-Werte dagegen deutliche Abhängigkeit von Leistung, Substrattemperatur und Substratposition innerhalb des Reaktors. Die nicht lineare Abhängigkeit des Stickstoffgehalts von diesen Parametern ist vermutlich Resultat verschiedener, konkurrierender Reaktionsmechnismen. In 11 Monate alten Proben wurden wesentlich erhöhte O/C-, aber niedrigere N/C-Verhältnisse bei gleicher Tendenz festgestellt. Ersteres ist auf fortschreitende Oxidation, letzteres vermutlich auf Desorption von Monomermolekülen zurückzuführen. Aus dem Umriß der C_{1s}- und N_{1s}-Signale ist zu schließen, daß mit zunehmender Leistung die Zahl der Cyanogruppen im Polymeren zurückgeht und daß der Konjugationsgrad von Mehrfachbindungen (unter Beteiligung von Kohlenstoff- und Stickstoffatomen) zunimmt.
Yasuda fand bei der Elementaranalyse eines aus Acrylnitril hergestellten Plasmapolymeren 59,16(Gewichts-)% C, 5,61% H, 24,68% N und 10,55% O (42). Die daraus berechneten O/C- und N/C-Werte liegen mit 0,13 bzw. 0,36 im Bereich der in dieser Arbeit erhaltenen. Bell et al. dagegen geben für einen plasmapolymerisierten Acrylnitrilfilm mit ESCA bestimmte Elementverhältnisse von O/C = 0,37 und N/C = 0,67 an (159). Diese Werte erscheinen bereits für sich genommen nicht plausibel: Sie bedeuten, daß sich der Stickstoffgehalt im Polymeren gegenüber dem Monomeren verdoppelt hat und daß, statistisch gesehen, pro drei C-Atome ein Sauerstoffatom eingebaut wurde. Nach der aus der Publikation zu erschließenden Leistungsdichte (bezogen auf das Reaktorvolumen wie die Durchflußrate des Monomeren), der Substrattemperatur von ca. 25°C und der Reaktorgeometrie wären jedoch ähnliche Werte wie in der vorliegenden Arbeit zu erwarten gewesen. Die angegebenen, sehr hohen Werte könnten auf ein Leck in der Apparatur oder die mit einem anderen Spektrometer ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren für die einzelnen Elemente zurückzuführen sein.

Kapitel III

Plasmapolymerisation von Propylenoxid

1. Einleitung

Es ist bekannt, daß sauerstoffhaltige, organische Substanzen im Plasma mit relativ geringer Abscheidungsrate polymerisieren und daß dabei allenfalls ein Teil der O-haltigen Gruppen im Polymeren bleibt (51). Wenn die Ausgangssubstanz einen hohen O-Anteil aufweist und die elektrische Leistung im Verhältnis zum Molekulargewicht und zur Zuflußrate des Monomergasstroms hoch ist, geht die Polymerabscheidung stark zurück. Dieser Sachverhalt kann mit dem von H. Yasuda vorgeschlagenen "CAP" (= competitive ablation and polymerization)-Modell erklärt werden, wonach zugleich mit den polymerbildenden Spezies im Plasma auch solche entstehen, die den abgeschiedenen Film abätzen können (186). Es kann davon ausgegangen werden, daß O-reiche Teilchen hier eine besonders aktive Rolle spielen. Darüberhinaus ist bekannt, daß sauerstoffhaltige Polymere allgemein im Plasma nicht stabil sind und selbst von Edelgasen angeätzt werden (42, 137, 138).
In diesem Teil der Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit und unter welchen Bedingungen es dennoch möglich ist, sauerstoffreiche Polymere mit einem HF-Niedertemperaturplasma herzustellen. Als Monomeres wurde Propylenoxid (1,2-Epoxypropan) verwendet. Bereits 1966 wurde die Verwendung von im Plasma polymerisierten Propylenoxid zur Beschichtung von Papier vorgeschlagen (187). Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des Polymeren sind bisher jedoch nicht bekannt. Die Plasmapolymerisation der chlorsubstituierten Verbindung, des Epichlorhydrin (1-Chlor-2,3-Epoxipropan) und die Charakterisierung der optischen (Brechungsindex, Absorptionsindex) und adhäsiven Eigenschaften (Benetzbarkeit, Haftung auf Aluminium) wurde bereits berichtet (92).

2. Ergebnisse

Die chemische Zusammensetzung der erhaltenen Polymeren wurde mit ESCA, UV- und IR-Spektroskopie untersucht, ihre thermische Stabilität und

Haftung auf dem Substrat in Abhängigkeit von Leistung, Druck, Substrattemperatur sowie der Position im Reaktor (s. Abb. 1, Kap. II) getestet.

2.1. Einfluß der Versuchsparameter auf die chemische Zusammensetzung

2.1.1. Einfluß der Leistung

Bei ansonsten konstanten Versuchsparametern (Druck: 26,6 Pa (0,2 Torr), Zuflußrate: 7,5 cm^3/min, Substrattemperatur: ca. 20°C) wurden unterschiedliche Leistungen von 4, 20 und 100 W eingestellt. Die Lage der beschichteten Substrate im Reaktor ist wie in Kap. II durch die Entfernung vom vorderen Ende des Substrathalters in cm definiert. Für die **ESCA-Untersuchungen** wurden je zwei Stücke Aluminiumfolie in den Bereich der HF-Spule (Position 7-9 cm) und stromabwärts davon (Position 23-25cm) gelegt.
Die Spektren des Valenzbandes sind in Abb. 1 wiedergegeben. Sie bestehen aus separaten Banden bei 27 und 18 eV sowie einer breiten Schulter bei ca. 9 eV. Das Signal bei 27 eV ist dem O2s-Orbital, genauer einem O2s-Band (da es sich um Orbitale eines großen Moleküls handelt) zuzuordnen. Die Bande um 18 eV kennzeichnet das Band der C-C-Bindungen mit dominierendem C2s-Charakter, die Schulter bei 9 eV das C-H-Band mit überwiegendem C2p-Anteil (188). Auch wenn die Spektren, bedingt durch die Aufnahmetechnik, stark verrauscht sind, ist doch erkennbar, daß sie, verglichen mit dem von Pireaux publizierten Valenzbandspektrum (189) des konventionellen Polypropylenoxids (s. Abb. 2), weniger strukturiert sind. Dies deutet auf eine wenig definierte Struktur des Plasmapolymeren hin, die zu einer Vielzahl überlappender Banden führt. Immerhin ist erkennbar, daß in den Spektren des plasmapolymerisierten Propylenoxids der Anteil der O2p-Bande mit steigender Leistung deutlich zurückgeht, insbesondere bei den im Spulenbereich (7-9 cm) erhaltenen Polymeren. Das Schmalerwerden der Schulter bei 9 eV mit steigender Leistung deutet auf einen geringer werdenden Anteil von nichtbindenden O2p-π-Orbitalen (nichtbindenden Elektronenpaaren, z.B. in Carbonyl- oder Estergruppen) hin.
Die in den Polymeren mit ESCA der inneren Elektronenschalen gefundenen Elementarverhältnisse von O/C sowie die Bindungsverhältnisse von Kohlen-

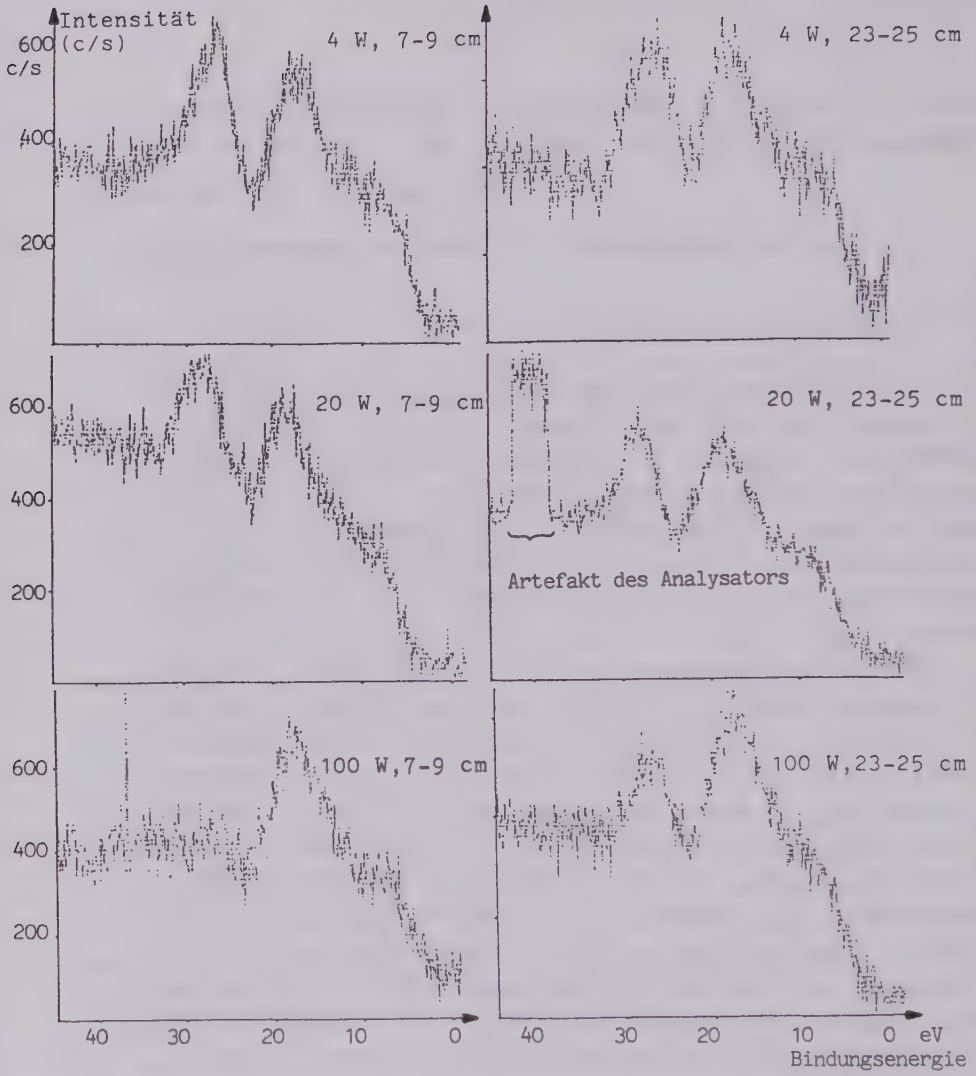


Abb.1: ESCA-Valenzbandspektren der Plasmapolymeren bei verschiedenen HF-Leistungen.

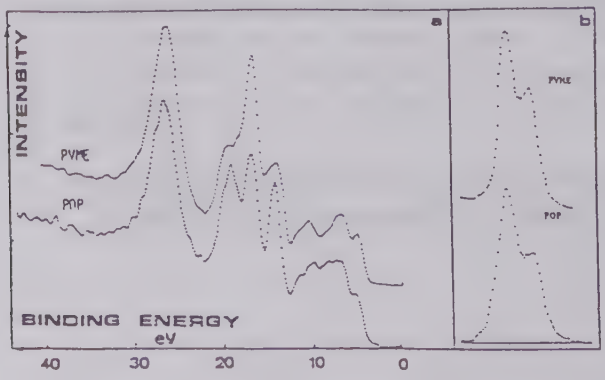


Abb. 2: Valenzbandspektren (a) und C1s-Signale (b) konventionellen Poly(Propylenoxid)s, POP und Poly(vinylmethylether)s, PVME (189).

stoff und Sauerstoff sind Tabelle I zu entnehmen. In Abb. 3 sind die O/C-Werte in Abhängigkeit von der Leistung graphisch wiedergegeben. Wie man sieht, streuen die Werte für die beiden jeweils gleich behandelten Proben nur wenig. Ein Vergleich der von derselben Probe unter verschiedenem Analysenwinkel ("take off angle") erhaltenen O/C-Werte zeigt, daß die bei 70° erhaltenen Werte fast immer um 0,1 bis 0,2 niedriger liegen. Dies ist vermutlich auf die Deckschicht von adsorbierten Kohlenwasserstoffen zurückzuführen, die sich auf jeder Probe, selbst innerhalb des Spektrometers, absetzt. Bei 70° liegt die Informationstiefe in der Größenordnung von 15 Å (gegenüber ca. 35 Å bei 35°), weshalb sich die Deckschicht im ersteren Fall stärker bemerkbar macht. Berücksichtigt man diesen Effekt, so kommt man zu dem Ergebnis, daß die Schichten über die Tiefe der äußeren 35 Å und damit wahrscheinlich über die gesamte Dicke homogen sind.

Als höchster O/C-Wert wurde 0,28, als niedrigster 0,06 gemessen. Für das Monomere beträgt das O/C-Verhältnis 0,33. Abb. 3 zeigt, daß im untersuchten Bereich der Sauerstoffgehalt der Polymeren mit der Leistung fällt. Dabei liegen die O/C-Verhältnisse in den stromabwärts der Spule (Position 22-27) abgeschiedenen Schichten generell um ca. 0,25 höher. Der Umriß der C1s-Signale (s. Abb. 4) indiziert, daß sich die Bindungsverhältnisse von Sauerstoff und Kohlenstoff in den Plasmapolymeren deutlich von denen im konventionellen Polymeren (s. Abb. 2) unterscheiden. Das C1s-Signal des letzteren zeigt, entsprechend der Tatsache, daß von drei C-Atomen des Strukturelements zwei über ein O-Atom verbrückt sind, einen Anteil von Kohlenstoff mit einer Bindung an Sauerstoff in Höhe von ca. 66% bei einer Bindungsenergie von ca. 286,5 eV. Die verbliebenen ca. 33% des Signals stammen von ausschließlich an C und H gebundenem Kohlenstoff (285 eV). Die Auflösung des C1s-Signals der Plasmapolymeren mittels Peak Synthese zeigt dagegen, daß der Kohlenstoff sowohl in Form nicht oxidierten Kohlenwasserstoffs als auch in unterschiedlich hoch oxidierter Form (mit einer, zwei oder drei Bindungen an Sauerstoff) vorliegt. In Abb. 4a, b ist das Ergebnis der Peak Synthese, d.h. die errechnete Zusammensetzung des gefundenen C1s-Signals aus den Peaks unterschiedlich gebundenen Kohlenstoffs, für die im Spulenbereich bei 4 bzw. 100 W abgeschiedenen Polymeren graphisch dargestellt. Die Abszisse ist gegenüber dem Originalspektrum gedehnt. Die durchgezogene Linie gibt das mit ESCA gefundene Signal wieder, die gestrichelten

Tabelle I

Chemische Zusammensetzung (ESCA-Daten) der Polymerschichten in Abhängigkeit von der Leistung

Versuch Nr.	14				2				9			
Druck (Torr/Pa)	0,2/26,6				0,2/26,6				0,2/26,6			
Durchflußrate (cm3/min)	7.5				7.5				7.5			
Leistung (W)	4				20				100			
Substrattemperatur (°C)	20				20				20			
Polymerisationsdauer (min)	60				240				60			
Position im Reaktor	7-9				7-9				7-9			
ESCA-Analyse Nr.	EP05		EP06	EP6A	EP01		EP02	EP2A	EP10	E10A	EP12	E12A
Analysenwinkel (°)	35		35	70	35		35	70	35	70	35	70
O/C aus O1s/C1s	0.26		0.24	0.22	0.18		0.18	0.14	0.07	0.06	0.1	0.08
Anteile an C1s-Signal:												
285 eV: CHx-CHx (%)	64.9				74.6				88.6			
286.6 eV: C-O, C-O-C (%)	21.1				13				7.1			
288.2 eV: C=O, O-C-O (%)	6.8				6.5				2.6			
289.2 eV: O=C-O (%)	4.7				3.7				0			
Position im Reaktor		23-25				23-25				23-25		
ESCA-Analyse Nr.	EP07	EP7C	EP08	EP8A	EP03	EP3A	EP04	EP4A	EP13		EP14	E14A
Analysenwinkel	35	70	35	70	35	70	35	70	35		35	70
O/C aus O1s/C1s	0.25	0.22	0.28	0.26	0.22	0.18	0.2	0.18	0.11		0.11	0.09
Anteile an C1s-Signal:												
285 eV: CHx-CHx (%)	71.8						71.4				84.2	
286.6 eV: C-O, C-O-C (%)	18.4						17.6				10.7	
288.2 eV: C=O, O-C-O (%)	6.6						6.6				3.4	
289.2 eV: O=C-O (%)	4						4.3				0.8	

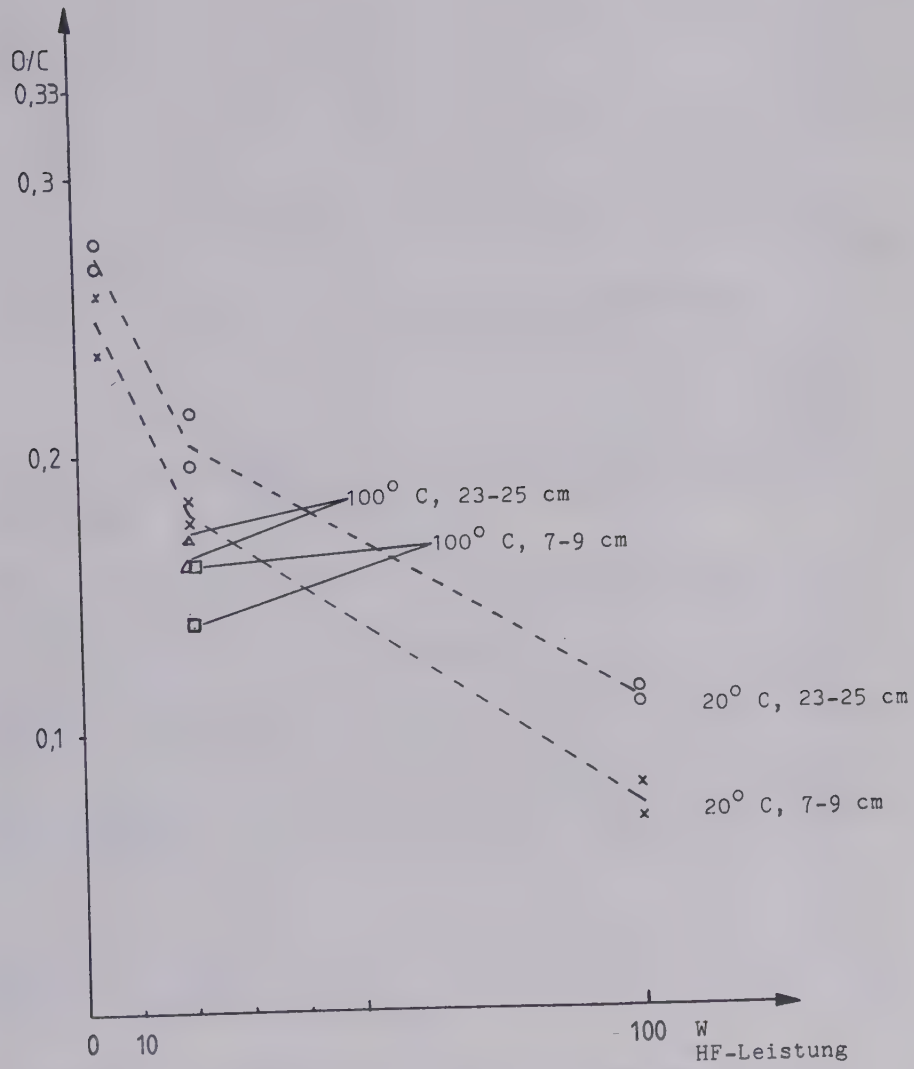
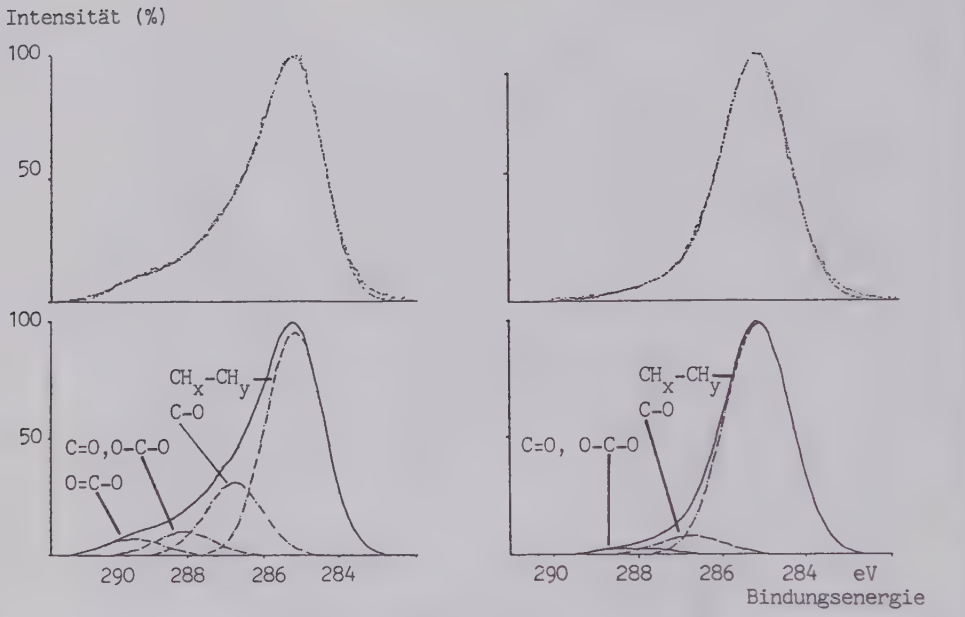


Abb. 3: Abhängigkeit des O/C-Verhältnisses in den Plasmapolymeren an zwei verschiedenen Positionen im Reaktor von der HF-Leistung (Druck: 26,6 Pa).



a) 4 W, 26,6 Pa, 20°C, 5-10 cm b) 100 W, 26,6 Pa, 20°C, 5-10 cm

Abb.4: Auflösung von C1s-Signalen in die verschieden hoch oxidierten Komponenten durch Peak-Synthese.In der jeweils oberen Graphik sind der gefundene und der synthetisierte Umriß übereinandergelegt. Man sieht sehr gute Übereinstimmung. In den unteren Graphiken sind die einzelnen Signalkomponenten (gestrichelte Linien) und die daraus berechneten Umrisse des C1s-Signals dargestellt.

Linien die simulierten Peaks, aus denen das experimentell erhaltene Signal wieder synthetisiert wurde. Bei 4 W beträgt der Anteil an Sauerstoff gebundener Kohlenstoffatome am Gesamtsignal etwa 35 %, bei 100 W nur noch ca. 11 %. Die Peaks des Kohlenstoffs mit einer und mit zwei Bindungen an Sauerstoff fallen beim Übergang von 4 zu 100 W auf etwa ein Drittel, während der Peak des Kohlenstoffs mit drei Bindungen an O gegen Null geht. Vor allem das bei 100 W gefundene Signal unterscheidet sich deutlich von dem für konventionell polymerisiertes Propylenoxid gefundenen (Abb. 2b).
Die verschiedenen Signale des oxidierten Kohlenstoffs können grundsätzlich auf die folgenden Strukturelemente zurückgeführt werden:

Zahl der C-O-Bindungen	Strukturelement
1	C-OH, C-O-C, , C-O-OH, C-O-O-C
2	C=O, O-C-O
3	CO-OH, CO-O-CO, CO-OC

Weiter können Strukturelemente mit C-Atomen verschiedenen Oxidationsgrads in einem Strukturelement vorliegen, z.B. CO-O-C (Ester), HO-C-O-C (Halbacetal) oder C-O-C-O-C (Acetal oder Ketal).
Wenn man nun annimmt, daß auf jedes oxidierte C-Atom ein O-Atom kommt, so erhält man für die analysierten Polymere generell höhere O/C-Verhältnisse, als tatsächlich aus dem Verhältnis der Ols- und Cls bestimmt wurden (s. Tabellen I und II). Dies bedeutet, daß Strukturelemente mit mehr als einem Sauerstoffatom pro oxidiertem Kohlenstoffatom (Hydroperoxi-, Carboxi- und Anhydridfunktionen) in den untersuchten Polymeren allenfalls zu einem unbedeutenden Teil vorhanden sein können. Dagegen müssen neben funktionellen Gruppen mit einem O:C-Verhältnis von 1:1 auch solche mit niedrigerem O-Anteil, wie Ether-, Epoxi-, Acetal oder Ketal-Gruppen im Polymeren vorhanden sein.

Die **IR-Spektren** der Plasmapolymeren auf KBr-Preßlingen, die genauso wie die Substrate für ESCA positioniert wurden, liefern weitere Information über die Art der funktionellen Gruppen (Abb. 5-7). (In den Abbildungen sind bis zu drei Spektren jeweils derselben Probe übereinandergelegt. Die unterschiedlichen Absorptionsintensitäten sind auf unterschiedliche Bearbeitung (Preßling einfach oder doppelt, Spreizung der

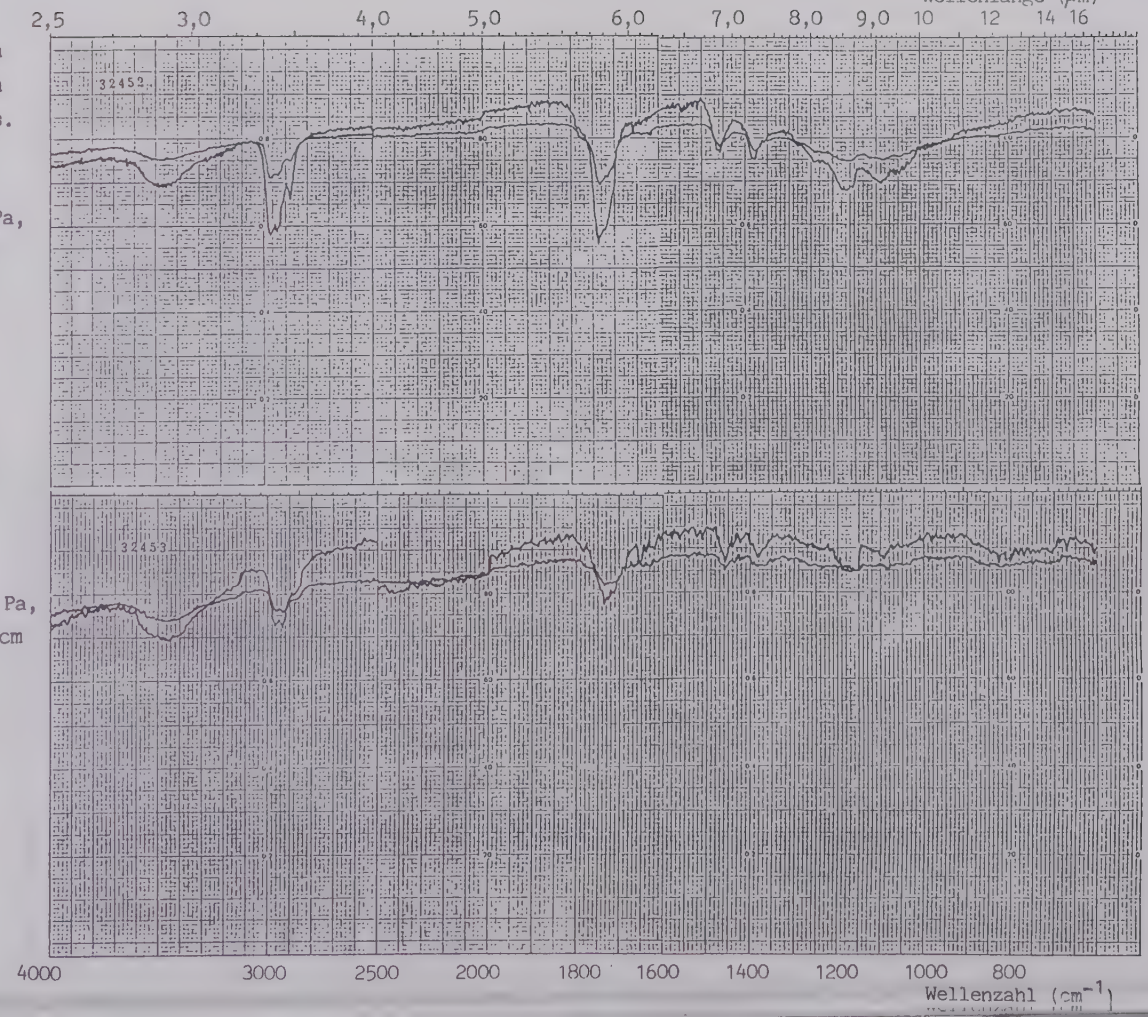


Abb. 5: IR-Spektren der Plasmapolymeren aus Propylenoxid (s. Text).

a) 4W, 20°C, 26,6 Pa, Position 7-9 cm

b) 4 W, 20°C, 26,6 Pa, Position 23-25 cm

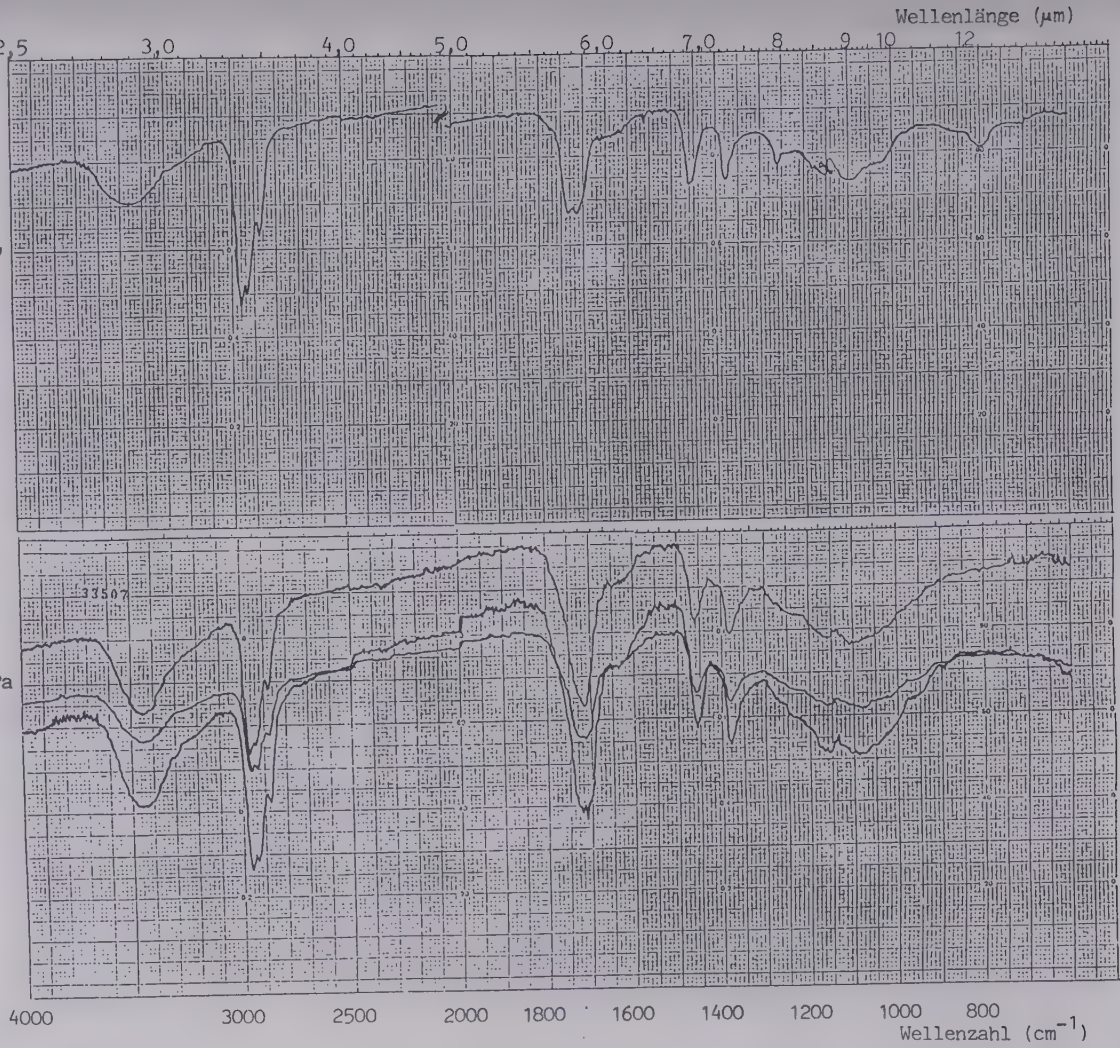


Abb. 6: IR-Spektren von Plasmapolymeren aus Propylenoxid.

a) 20W, 20°C, 26,6 Pa, Position 7-9 cm

b) 20 W, 20°C, 26,6 Pa Position 23-25 cm

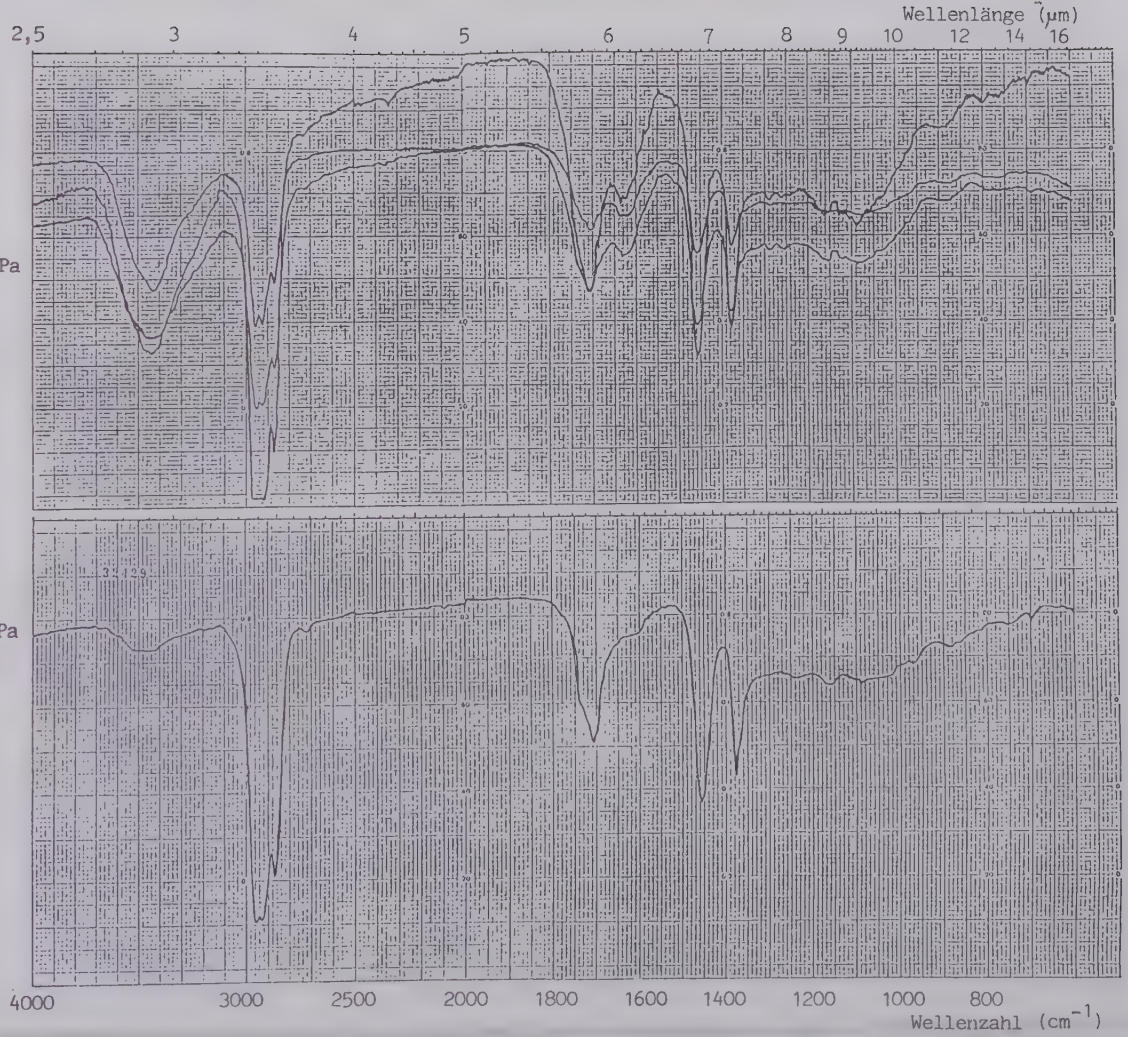


Abb. 7: IR-Spektren von Plasmapolymeren aus Propylenoxid.

a) 100 W, 20°C, 26,6 Pa
Position 7-9 cm

b) 100 W, 20°C, 26,6 Pa
Position 23-25 cm

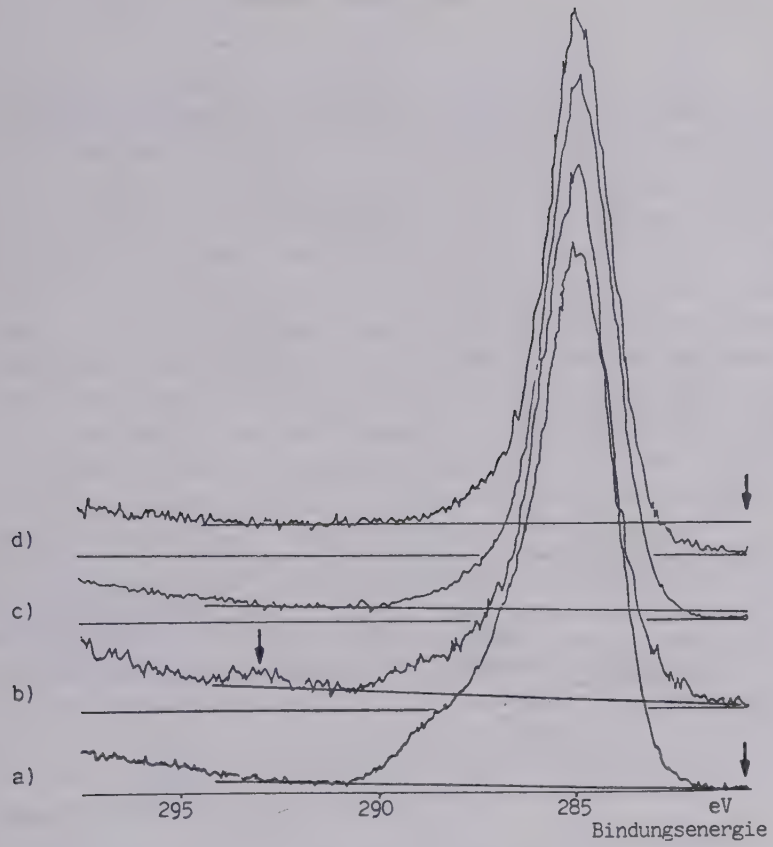


Abb. 8: Feinstruktur einiger Cls-Signale von Plasmapolymeren aus Propylenoxid.

a) 4 W HF-Leistung, 20°C Substrattemperatur, 26,6 Pa Druck, Substratposition 7-9 cm (Analyse Nr. EP06). Signal sitzt auf einer abfallenden Grundlinie auf.

b) 20 W, 100°C, 26,6 Pa, Substratposition 23-25 cm (Analyse Nr. E23A). "Shake up"-Komponente des Cls-Signals bei 293 eV.

c) 100 W, 20°C, 26,6 Pa, Substratposition 23-25 cm (Analyse Nr. EP14).

d) 100 W, 20°C, 26,6 Pa, Substratposition 23-25 cm (Analyse Nr. E14A). Grundlinie verläuft waagerecht und ist beiderseits des Peaks ungleich hoch (Stufe).

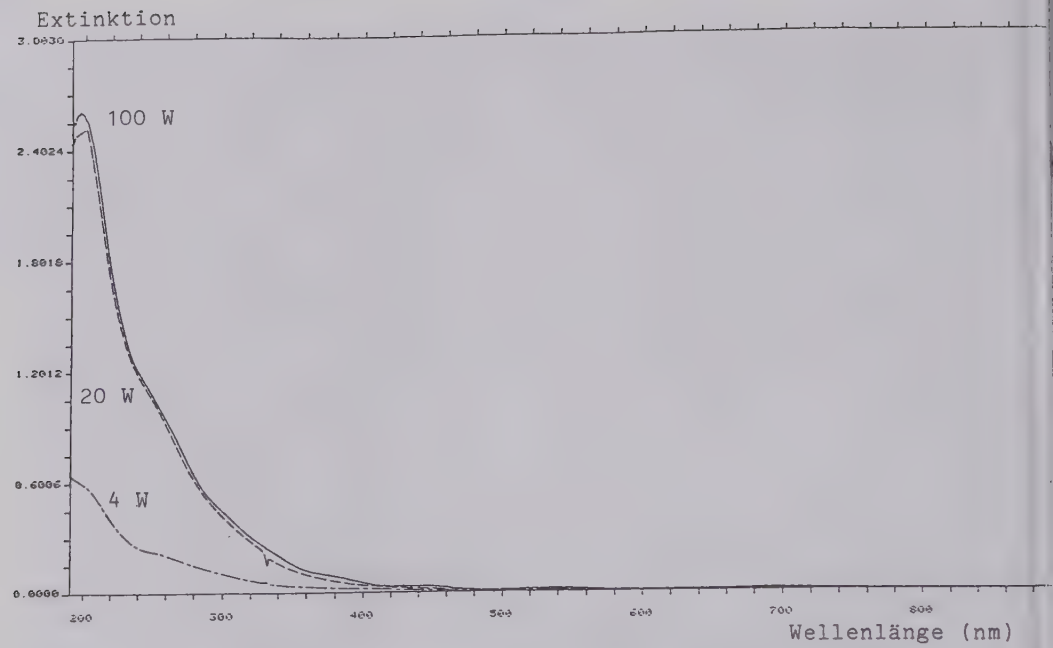


Abb.9: UV/VIS-Spektren von Plasmapolymeren aus Propylenoxid bei unterschiedlicher HF-Leistung, 20°C Substrattemperatur, 26,6 Pa Druck an Substratposition 7-9 cm.

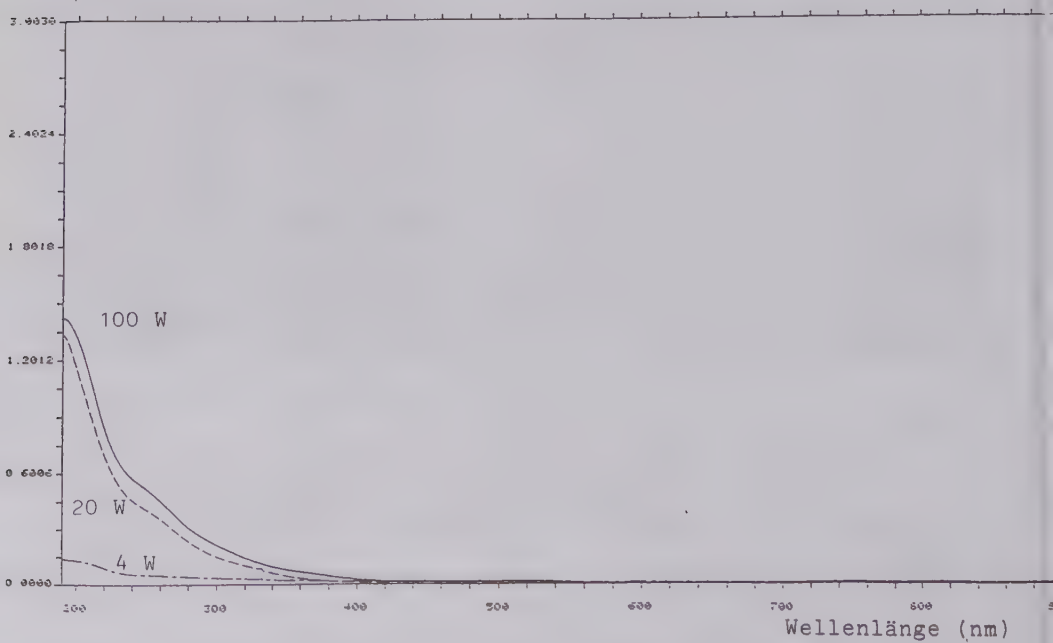


Abb.10: UV/VIS-Spektren von unter den selben Bedingungen wie in Abb.9, jedoch an Position 23-25 cm hergestellten Polymeren.

Ordinate) zurückzuführen. Die breite Bande im Bereich von 3500 cm^{-1} (wasserstoffverbrückte O-H-Valenzschwingungen) ist auf Wasseraufnahme der Proben zurückzuführen. Bei Proben, die zur Zeit der Messung einige Wochen alt waren (s. Abb. 6b und 7a), sind sie im Gegensatz zum Rest der Proben, die nach wenigen Tagen gemessen wurden, besonders intensiv. Bei 1740 cm^{-1} erscheint eine intensive Carbonylbande mit Schulter bei 1710 cm^{-1}. Sie kann aufgrund ihrer Lage Ester- (C-O-Bande bei 1180 cm^{-1}) und die Schulter Ketogruppen zugeordnet werden. Aufgrund des fehlenden Bandendoppels bei 2850 und 2750 cm^{-1} können Aldehydfunktionen ausgeschlossen werden. Die unscharfen Banden im Bereich von 1200 bis 1000 cm^{-1} können von Acetal- bzw. Ketalgruppen, die in diesem Bereich in der Regel vier Banden aufweisen, stammen. Daß die Bande bei 1180 cm^{-1} untypischerweise die intensivste ist, ist auf die überlagerte Ester-C-O-Bande zurückzuführen.

4 W, Position 23-25: Das Spektrum entspricht, soweit man angesichts des ungünstigen Signal-Rauschverhältnisses feststellen kann, dem obigen.

20 W, Position 7-9: Es gilt das zum entsprechenden Spektrum bei 4 W Gesagte, jedoch erscheinen die beiden Komponenten der C=O-Bande gleich intensiv. Außerdem erscheinen bei 1260 und 800 cm^{-1} zwei neue Banden, die durch symmetrische und asymmetrische C-O-C-Streckschwingung einer Epoxigruppe erklärt werden können.

20 W, Position 23-25: Das Spektrum gleicht dem von Pos. 7-9, die C=O-Bande ist jedoch im Verhältnis zu den Banden der CH-Valenz- (2980, 2965 und 2940 cm^{-1}), der CH_2- (1460 cm^{-1}) und CH_3- (1380 und 1460 cm^{-1})-Deformationsschwingungen deutlich intensiver. Außerdem treten keine signifikanten Absorptionen, die auf Epoxigruppen hindeuten, auf.

100 W, Position 7-9: Die C=O-Bande ist relativ zu den CH_2- und CH_3-Absorptionen wesentlich intensitätsschwächer als in den obigen Spektren. Die stärkere Absorption liegt nun bei 1710 cm^{-1}. Signifikante Banden von Epoxigruppen tauchen nicht mehr auf, die Banden im Bereich von 1200 bis 1000 cm^{-1} sind weniger intensiv. Unter diesen hat die der Ester-C-O-Schwingung zugeordnete Bande relativ am meisten abgenommen. Die neu auftauchende Bande bei 1630 cm^{-1} zeigt C=C-Doppelbindungen an. Dem entsprechend wurde mit ESCA ein schwacher "shake-up"- Peak bei 293 eV - ein Indiz für isolierte oder nieder konjugierte C=C-Doppelbindungen - gefunden.

100 W, Position 23-25: Das Spektrum entspricht dem von Pos. 7-9, jedoch ist die Bande der C=C-Doppelbindung, hier bei 1610 cm^{-1}, weniger intensiv. Das Cls-Signal der ESCA-Aufnahmen zeigt eine mehr (Abb. 8d) oder weniger (Abb. 8c) ausgeprägte Stufe in der Grundlinie, den typischen Umriß für ein höher konjugiertes System von Doppelbindungen (vgl. Kap. II).
Beim Vergleich der obigen Spektren mit einem IR-Spektrum des konventionellen Polymeren (196) fällt auf, daß die im letzteren dominierende Bande der Ethengruppe bei 1120 cm^{-1} in den Spektren dieser Arbeit allenfalls schwach ausgebildet, statt dessen jedoch stets eine intensive Bande der C=O-Valenzschwingung vorhanden ist. Während das konventionelle Poly(oxypropylen) im Fingerprintbereich viele, scharfe Banden aufweist, sind die Spektren der Plasmapolymeren in diesem Bereich, von zwei Banden der C-H-Deformationsschwingung abgesehen, meist arm an identifizierbaren Adsorptionen.

Die **UV-Spektren** der an Pos. 7-9 bzw. 23-25 bei jeweils 4, 20 und 100 W erhaltenen Polymeren sind in Abb. 9 bzw. 10 abgebildet. Sie zeigen ein Absorptionsmaximum bei 200 (Pos. 7-9, 20 und 100 W) bzw. 190 oder <190 nm (Pos. 7-9, 4 W und Position 23-25, 4, 20 und 100 W) und eine Schulter bei ca. 255 nm. Bei ca. 480 nm (Pos. 7-9, 20 und 100 W) bzw. ca. 400 nm (Pos. 7-9, 4 W und Pos. 23-25, 4, 20 und 100 W) geht die Absorption gegen Null. Aufgrund der ESCA-Daten und der IR-Spektren können Aldehyd-, Carboxy- und Anhydridgruppen als Chromophore ausgeschlossen werden. Die Bande im Bereich von 190 bis 200 nm setzt sich vermutlich zusammen aus den Absorptionen:

Übergang	Chromophor (190, 191)	Absorption
$n-\sigma^*$	C-O	185 nm
$n-\sigma^*$	C=O	190 nm
$\pi-\pi^*$	C=O in Ketonen	185 nm
$n-\pi^*$	O-C=O	210 nm
$\pi-\pi^*$	C=C, substituiert, isoliert	190 und höher
$\pi-\pi^*$	O-C=O, 1,2-ungesättigt	193 und höher
$\pi-\pi^*$	C=O, 1,2-ungesättigt	207 und höher

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums von ca. 190 nach 200 nm bei höheren Energiedichten (Spulenbereich, 20 und 100 W) kann mit der Abnahme isolierter Ether, Carbonyl- und Estergruppen bei zunehmendem Gehalt an höher substituierten C=C-Doppelbindungen und 1,2-ungesättigten Carbonyl- und Estergruppen erklärt werden.
Die Schulter bei 255 nm ist vermutlich auf alkoxi- und alkylsubstituierte oder mit ein bis zwei weiteren Doppelbindungen konjugierte, 1,2-ungesättigte Keto- und Estergruppen zurückzuführen.
Für den "Absorptionsschwanz" bis 400 nm und längerwellig sind wahrscheinlich noch höher konjugierte Doppelbindungssysteme verantwortlich.

Interpretation:

Faßt man die Ergebnisse von ESCA, IR- und UV-Spektroskopie zusammen, so erhält man folgendes Bild von der Zusammensetzung der funktionellen Gruppen in Abhängigkeit von der HF-Leistung:

Tabelle II: Verteilung der Funktionellen Gruppen bei unterschiedlicher Leistung

Versuch Nr.	14	14	2	2	9	9
Leistung (W)	4	4	20	20	100	100
Position	7-9	23-25	7-9	23-25	7-9	23-25
Anteil CHx-CHx	64,9%*	71,8%**	74,6%*	71,4%*	88,6%	84,2%
Anteil C-O gesamt	21,1%	18,4%	13%	17,6%	7,1%	10,7%
als Hydroxigruppen	+	+	+	+	+	+
Epoxigruppen	-	-	+	-	-	-
Ethergruppen	+	+	+	+	+	+
(Halb)Acetale,-Ketale	+	+	+	+	+	+
Ester	+	+	+	+	-	-
Anteil C=O,O-C-O gesamt	6,8%	6,6%	6,5%	6,6%	2,6%	3,4%
als Ketogruppen	+	+	+	+	+	+
(Halb)Acetale	+	+	+	+	+	+
Anteil O-C=O (als Ester)	4,7%	4%	3,7%	4,3%	0%	0,8%
C=C-Doppelbindungen	-	-	(+)	(+)	+	+

* unterer Meßwert (Abb.3)
** oberer Meßwert (Abb.3)

Generell sind die Plasmapolymeren aus Propylenoxid umso ärmer an Sauerstoff, je höher die Leistung, bei der sie hergestellt wurden. Dabei werden allgemein im Bereich hoher Energiedichte (innerhalb der HF-Spule, Position 7-9) sauerstoffärmere Polymere abgeschieden, als bei niedrigerer (15 cm stromabwärts davon Position 23-25). Bei Steigerung der Leistung von 4 auf 20 W wird der Anteil der Gruppen, die nur Kohlenstoff mit einer Bindung an Sauerstoff enthalten, also Hydroxi- und Ether-Gruppen, vermindert, die Summe aus Keto- und (Halb)Acetal- bzw. Ketalgruppen sowie der Anteil der Estergruppen bleiben konstant. Bei weiterer Steigerung der Leistung setzt auch der Rückgang der Keto- und (Halb)Acetal- bzw. Ketal- sowie der Estergruppen ein. Bei 100 W werden in der Spulenzone bereits keine Estergruppen mehr gefunden.
Mit dem Verlust von Sauerstoff einher geht die mit der Leistung zunehmende Bildung von C=C-Doppelbindungen bis hin zu höher konjugierten Systemen. Die Tatsache, daß bei 4 W die Polymeren merklich weniger Sauerstoff enthalten als das Monomere, zeigt, daß bereits bei niedriger Leistung Elimination sauerstoffhaltiger Fragmente aus den Monomermolekülen in der Gasphase und/oder dem abgeschiedenen Polymeren erfolgt.
Das Fehlen von Banden im Fingerprintbereich, die von Schwingungen des Kohlenstoffgerüsts herrühren, deutet auf erhebliche Vernetzung der Ketten hin.
Die allgemein intensiveren IR- und UV-Absorptionsbanden der im Bereich der Spule (Pos. 7-9) abgeschiedenen Schichten zeigen, daß die Abscheideraten hier deutlich höher sind als weiter stromabwärts (Pos. 23-25).

2.1.2. Einfluß des Drucks bzw. der Gaszuflußrate

Aus apparativen Gründen konnten die Parameter Druck und Zuflußrate nicht unabhängig voneinander variiert werden. Deshalb wird zum eingestellten Druck die dazugehörige Zuflußrate genannt. Zur Ermittlung der Bedeutung dieser beiden Parameter für die chemische Zusammensetzung wurden je ein Versuch bei 2,66 Pa (0,02 Torr) Druck, 0,2 cm^3/min Zuflußrate des Propylenoxids und bei 26,6 Pa (0,2 Torr), 7,5 cm^3/min (konstant 20 W Leistung und 20°C Substrattemperatur) durchgeführt. Die erhaltenen Polymeren wurden mit ESCA (s. Tab. III und Abb. 11) und IR-Spektroskopie

Tabelle III

Chemische Zusammensetzung (ESCA-Daten) der Polymerfilme bei unterschiedlichem Druck und unterschiedlicher Substrattemperatur

Versuch Nr.	7				2				12			
Druck (Torr/Pa)	0,02/2,66				0,2/26,6				0,2/26,6			
Durchflußrate (cm3/min)	0,2				7,5				7,5			
Leistung (W)	20				20				20			
Substrattemperatur (°C)	20				20				100			
Polymerisationsdauer (min)	60				240				60			
Position im Reaktor	7-9				7-9				7-9			
ESCA-Analyse Nr.	EP15	E15A	EP16	E16A	EP01		EP02	EP2A	EP19	E19A	EP20	E20A
Analysenwinkel (°)	35	70	35	70	35		35	70	35	70	35	70
O/C aus C1s/O1s	0.22	0.21	0.2	0.2	0.18		0.18	0.14	0.16		0.14	0.13
Anteile am C1s-Signal:												
285 eV: CHx-CHx (%)	73.2				74.6				78.1			
286.6 eV: C-O, C-O-C (%)	16.2				13				12.8			
288.2 eV: C=O, O-C-O (%)	6.8				6.5				4			
289.2 eV: O=C-O (%)	3.7				3.7				2.7			
Position im Reaktor		23-25				23-25				23-25		
ESCA-Analyse Nr.	EP17		EP18	E18A	EP03	EP3A	EP04	EP4A	EP22	E22A	EP23	E23A
Analysenwinkel (°)	35		35	70	35	70	35	70	35	70	35	70
O/C aus O1s/C1s	0.25		0.24	0.22	0.22	0.18	0.2	0.18	0.17	0.16	0.16	0.14
Anteile am C1s-Signal:												
285 eV: CHx-CHx (%)			73.1				71.4		79.9			
286.6 eV: C-O, C-O-C (%)			15.9				17.6		13.2			
288.2 eV: C=O, O-C-O (%)			6.8				6.6		4.1			
289.2 eV: O=C-O (%)			3.7				4.3		3.2			

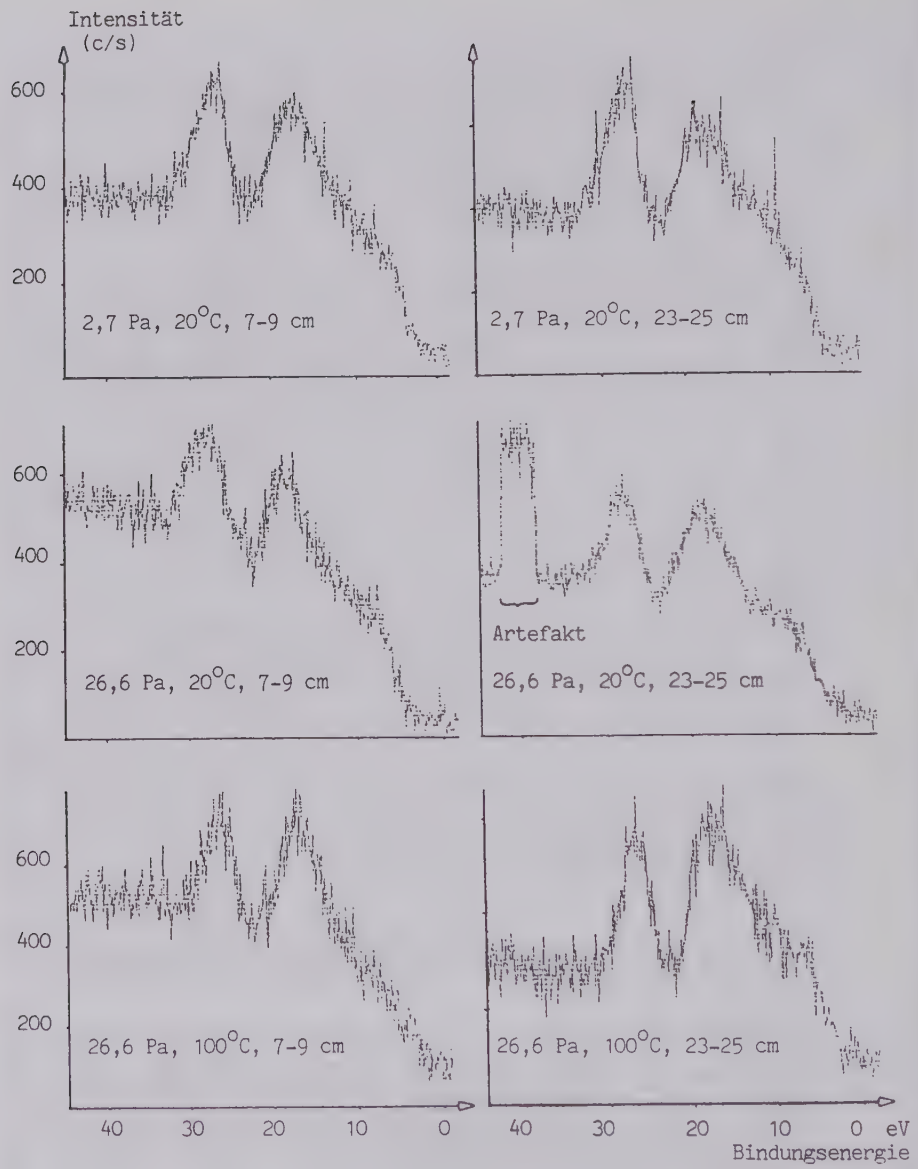


Abb.11: ESCA-Valenzbandspektren von bei einheitlich 20 W Leistung,aber unterschiedlichem Druck und verschiedener Substrattemperatur hergestellten Polymerschichten.

(s. Abb. 12) untersucht.
Der Valenzbandbereich der ESCA-Aufnahmen (s. Abb. 11) zeigt keinen signifikanten Unterschied gegenüber 26,6 Pa. Die aus dem Intensitätsverhältnis der O1s- und C1s-Peaks bestimmten O/C-Verhältnisse liegen bei niedrigerem Druck etwas höher, die durch Peak Synthese bestimmten Anteile verschieden hoch oxidierten Kohlenstoffs sind jedoch im Rahmen der Fehlergrenzen gleich.

Im Vergleich mit den bei 26,6 Pa erhaltenen Polymeren ergibt sich für die IR-Spektren der bei 2,66 Pa erhaltenen:
Die einer Acetal- oder Ketalgruppierung zugeordneten Banden zwischen 1200 und 1000 cm^{-1} sind weniger intensiv, der Anteil der Ketogruppe an der Carbonylbande jedoch intensiver. Die Carbonylbande weist bei 1630 cm^{-1} eine massive, C=C-Doppelbindungen zuzuordnende Schulter auf. Insgesamt ähnelt das Spektrum eher dem des bei 100 W an Pos. 23-25 abgeschiedenen Polymeren.
Das IR-Spektrum des an Pos. 7-9 bei 2,66 Pa erhaltenen Polymeren zeigt im Gegensatz zum bei 26,6 Pa erhaltenen keinen Hinweis auf Epoxigruppen.

Interpretation:

Variation des Drucks und der Zuflußrate hat innerhalb des untersuchten Bereichs relativ geringen Einfluß auf die elementare Zusammensetzung der Polymeren. Verringerung des Drucks von 26,6 Pa auf ein Zehntel und der Zuflußrate auf 1/38 erhöht den Sauerstoffanteil im Polymeren um 10-20%. Die Anteile von Kohlenstoffatomen mit ein, zwei und drei Bindungen an Sauerstoff bleiben annähernd gleich, jedoch verschieben sich die Anteile der funktionellen Gruppen, in denen diese C-Atome auftreten. So steigt bei niedrigerem Druck der Anteil der Ketogruppen auf Kosten der (Halb)-Acetal- oder Ketalgruppen. Die Zahl der C=C-Doppelbindungen nimmt mit fallendem Druck zu. Durch die Verringerung der Zuflußrate von 7,5 cm^3/min bei 26,6 Pa auf 0,2 cm^3/min bei 2,66 Pa wurde die pro durchströmender Masseneinheit übertragene Energie auf das 38-fache gesteigert. Von daher verwundert es nicht, daß die bei vermindertem Druck gefundenen IR-Spektren stark denen bei (um den Faktor 5) höherer Leistung (s. Abb. 7) ähneln. Es fällt jedoch auf, daß das Polymer erheblich an Sauerstoff verliert, wenn die Leistung pro zuströmender Substanzmenge

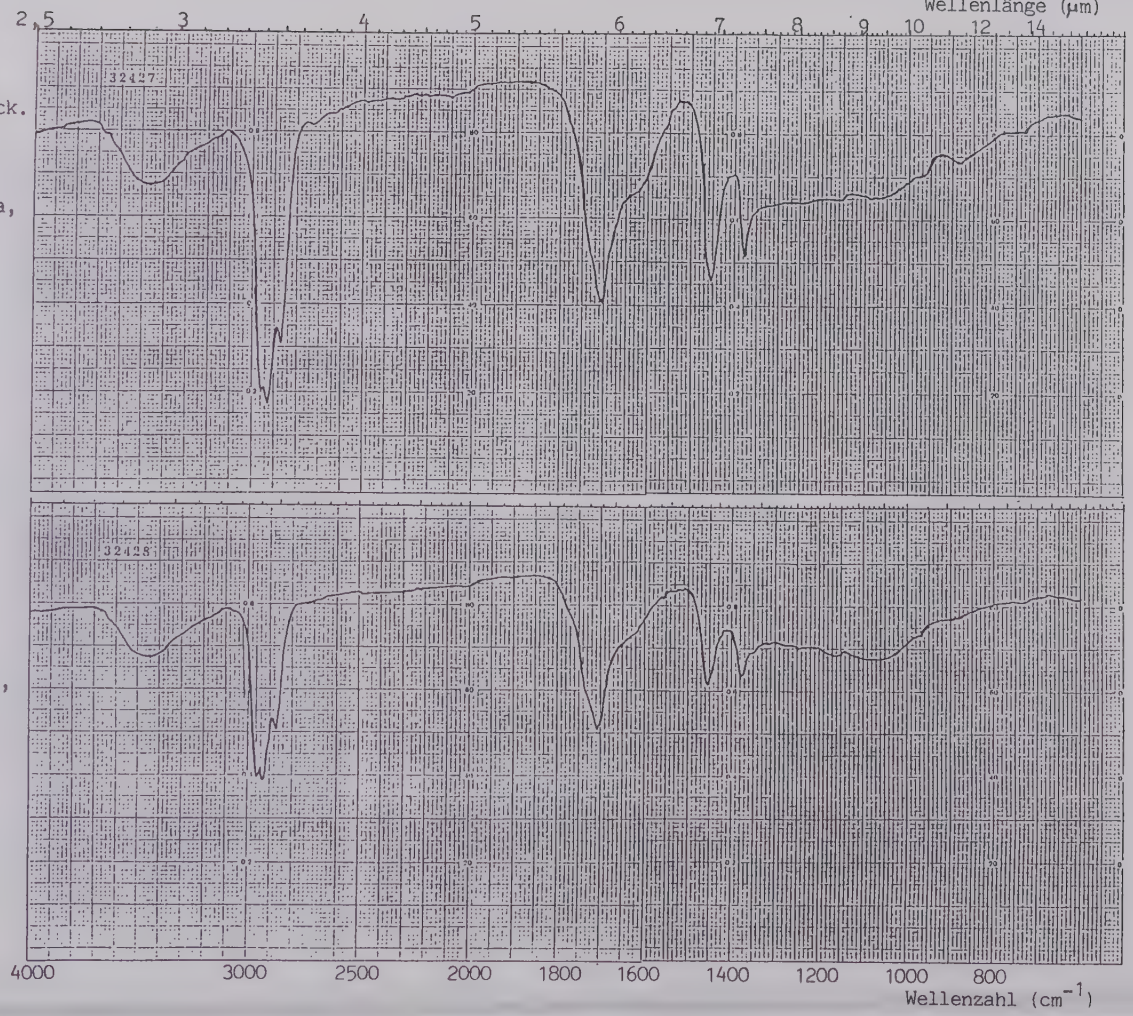


Abb.12: IR-Spektren von Plasmapolymeren bei vermindertem Druck.

a) 20 W, 20°C, 2,7 Pa, Position 7-9 cm

b) 20 W, 20°C, 2,7 Pa, Position 23-25 cm

auf das 5-fache (von 20 auf 100 W) gesteigert wird, es bei weiterer Steigerung auf das 38-fache durch entsprechende Verminderung der Zuflußrate jedoch sauerstoffreicher wird. Offenbar liegt hier ein der Plasmapolymerisation von Acrylnitril (s. Kap. II) analoger Mechanismus vor, d.h. bei sehr hoher Energie werden die vom Monomer abgespaltenen, O-reichen Fragmente, z.B. CO, nicht mehr ohne weiteres abgepumpt, sondern wieder aktiviert und in die aufwachsende Schicht eingebaut. Die Aktivierung des stabilen CO-Moleküls wird begünstigt durch die bei erniedrigtem Druck veränderte Elektronenenergieverteilung: Die mittleren freien Weglängen, auf denen die Elektronen beschleunigt werden, nehmen zu und damit der Anteil von Elektronen höherer Energie.
Diese Interpretation wird gestützt durch Arbeiten von Yasuda und Mitarbeitern, wonach bei der Plasmapolymerisation von Acetylen unter Zusatz von CO ein O-haltiges Polymer entsteht, in dem der Sauerstoff überwiegend in Form von Carbonylgruppen vorliegt (67).

2.1.3. Einfluß der Substrattemperatur

Es wurden Versuche mit Substrattemperaturen von 20, 100 und 150°C bei konstant 26,6 Pa (0,2 Torr) Druck, 7,5 cm^3/min Monomerzuflußrate und 20 W Leistung durchgeführt. Bei 150°C Substrattemperatur wurde auch nach 6 Stunden in der Spulenzone keine und stromabwärts davon allenfalls sehr geringe Polymerabscheidung beobachtet. Aus diesem Grund wurden nur die bei 20 und 100°C abgeschiedenen Polymerschichten mit ESCA (s. Tab. III und Abb. 11) und IR-Spektroskopie (s. Abb. 13) untersucht.

Mit ESCA wurde bei 100°C Substrattemperatur gegenüber 20°C an beiden Substratpositionen im Reaktor ein signifikant niedrigerer Sauerstoffgehalt gefunden. Dabei nahm der Peak-Synthese des C1s-Signals zufolge der Anteil des Kohlenstoffs mit einer Bindung an Sauerstoff nur um maximal 1/7 ab, während der Anteil der C-Atome mit zwei und drei Bindungen an O jeweils um ca. 1/3 zurückging. Das Valenzband (s. Abb. 11) zeigt entsprechend eine geringe Abnahme der O2s-Bande bei 27 eV und eine deutliche Abnahme der O2p-Bande (Schulter bei 2 bis 9 eV).
Der Umriß des C1s-Signals zeigt in keinem Fall eine auf Systeme konju-

gierter Doppelbindungen hinweisende Stufe, jedoch bei einer an Pos. 23-25 erhaltenen Probe einen "shake up"-Satelliten bei 293 eV (Analyse Nr. E23A in Abb. 8). Letzterer weist auf einen erheblichen Gehalt an diskreten oder niederkonjugierten C=C-Doppelbindungen hin (192). Ein solcher Satellitenpeak konnte in den Spektren der anderen bei 100°C hergestellten Schichten nicht eindeutig festgestellt werden. Möglicherweise ist der gefundene "shake up"-peak auf eine Inhomogenität des Plasmas zurückzuführen.

Das IR-Spektrum des bei 100°C in der Spulenzone erhaltenen Polymeren (Abb. 13) weist eine sehr starke Absorption bei 3400 cm^{-1} auf, die sich durch Wasseraufnahme der z.Zt. der Messung 5 Tage alten Probe erklärt. Die C=O-Valenzbande ist wie bei 20°C Substrattemperatur in zwei gleich intensive Maxima bei 1735 (Estergruppen) und 1710 cm^{-1} (Ketogruppen) aufgespalten. Ihr benachbart findet man bei 1630 cm^{-1} die Bande der C=C-Valenzschwingung, die bei 20°C nur als Schulter auftritt. Die auf Epoxigruppen hinweisenden Absorptionen bei 1260 und 800 cm^{-1} treten im Gegensatz zum Spektrum bei 20°C nicht auf. Aus dem unterschiedlichen Intensitätsverhältnis der Banden bei 1165 und 1100 cm^{-1} zu den restlichen kann geschlossen werden, daß der Anteil der Acetal- bzw. Ketalgruppen bei 100°C geringer ist, als bei 20°C.
Die IR-Spektren der an Position 23-25 bei 20 bzw. 100°C abgeschiedenen Polymeren (s. Abb. 14) sind im wesentlichen gleich, es sind lediglich bei 20°C Substrattemperatur die Banden sauerstoffhaltiger, funktioneller Gruppen relativ zu den C-H-Valenzschwingungen intensiver.

Interpretation:

Die Erhöhung der Substrattemperatur von 20 auf 100°C bei 20 W wirkt sich auf den Sauerstoffgehalt der Polymeren ähnlich aus wie eine Erhöhung der Leistung von 20 auf ca. 60 W bei einer Substrattemperatur von 20°C (intrapoliert nach den Kurven in Abb. 3) Es fällt auf, daß bei 100°C die funktionellen Gruppen, die C-Atome mit nur einer Bindung an Sauerstoff enthalten, gegenüber 20°C gar nicht oder nur geringfügig abnahmen. Den IR-Spektren zufolge ist der Anteil von Acetal- bzw. Ketalgruppen in den Polymeren, die bei 100°C abgeschieden wurden, merklich geringer, Epoxigruppen sind nicht feststellbar. Daraus ist zu schließen,

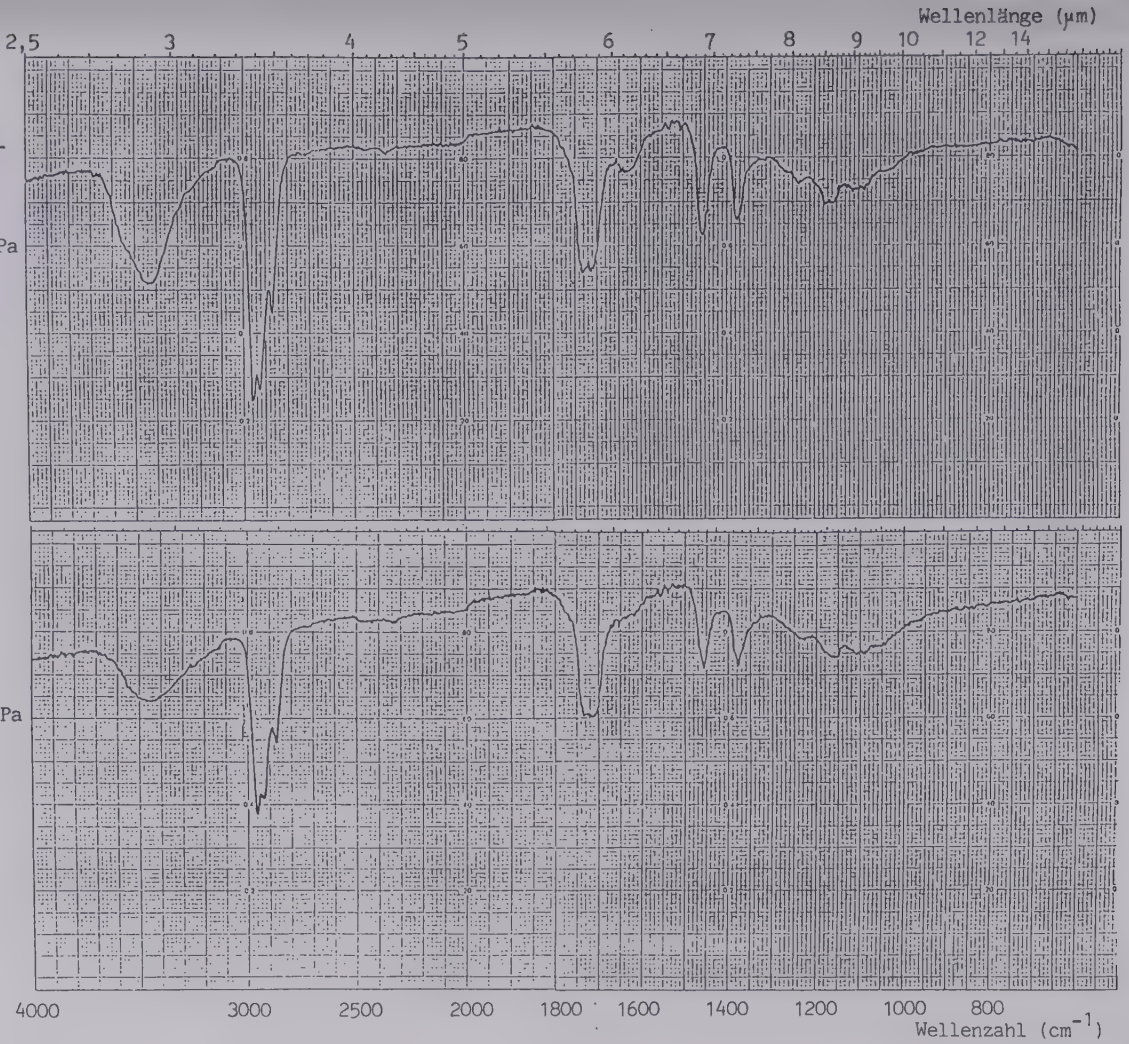


Abb.13: IR-Spektren von Plasmapolymeren bei erhöhter Substrattemperatur.

a) 20 W, 100°C, 26,6 Pa
Position 7-9 cm

b) 20 W, 100°C, 26,6 Pa
Position 23-25 cm

daß der Anteil der Hydroxigruppen zugenommen hat. Die Zahl der Ester- und Ketogruppen ist bei 100°C dagegen um 1/3 geringer.

2.2. Einfluß der Versuchsparameter auf die Haftung der Polymerfilme

Bei dem Versuch, die Apparatur nach den obigen Versuchen zu reinigen, wurde festgestellt, daß die im Spulenbereich auf der Reaktorwand und dem Substrathalter abgeschiedene Polymerschicht selbst tagelanger Behandlung mit einer Mischung aus 30%iger wässriger H_2O_2-Lösung und 0,5%iger wässriger KOH-Lösung und teilweise auch anschließendem Einlegen in Chromschwefelsäure widerstand. Da die Haftbeständigkeit von Kunststoffen auf Glas (154, 193) bei Einwirkung von Feuchtigkeit allgemein ein technisches Problem darstellt, wurde in weiteren Versuchsreihen versucht, anhand industrieüblicher Tests den Einfluß der Versuchsbedingungen auf die Haftung der Polymeren auf Glassubstraten zu bestimmen. Die Haftfestigkeit wurde mit einem Zugtest (Zugbeanspruchung senkrecht zur Schichtebene über aufgeklebte Zugstempel) festgestellt. Die Beständigkeit der Haftung gegen Temperatur- und Feuchtigkeitseinwirkung wurde durch Kochen in destilliertem Wasser untersucht. Hierzu wurden die beschichteten Proben nach 10, 20, 40, 60, 120 und 180 Minuten aus dem Kochbad genommen und der noch mit dem Polymeren überzogenen Flächenanteil unter dem Mikroskop abgeschätzt. Die thermische Stabilität wurde durch Kontakt der Schichten mit flüssigem Zinn (260°C) getestet. Dabei wurde die trockene Schicht 15 sec lang auf ein Zinnbad aufgelegt, unter dem Mikroskop betrachtet, 10 min lang in destilliertem Wasser gekocht, abgetropft, abschließend sofort wieder auf das Zinnbad gelegt und nach weiteren 15 sec erneut untersucht.
Bei der Bewertung der Testergebnisse ist allgemein zu berücksichtigen, daß das Plasma innerhalb des verwendeten Reaktors in Bezug auf Elektronenenergie und -dichte, Potentiale, Intensität der UV-Strahlung und Konzentration reaktiver Teilchen inhomogen ist und daß die Variation dieser Parameter nicht unbedingt eine lineare Funktion der Abstände zur Spule oder zur Reaktorwand ist. Die Inhomogenität des Plasmas spiegelt sich in der Inhomogenität der erzeugten Polymerschichten wieder, insbesondere deren Farbe (von farblos bis braun), Grad der Trübung (von klar bis milchig) und Schichtdicken (Interferenzfarben). Diese Inhomoge-

nitäten machen sich an den Positionen von 4 bis 17 auch auf den einzelnen Proben (Größe: 10x25 bzw. 25x25 mm) bemerkbar. Beim Kochtest kann das dazu führen, daß sich auf derselben Probe ein Teil des Polymerfilms innerhalb von Sekunden löst, ein anderer Teil aber nach zwei Stunden noch keine sichtbaren Schäden aufweist. Dennoch ließen sich mit den Tests signifikante Unterschiede feststellen, im Zweifelsfall durch mehrfache Ausführung mit verschiedenen, gleich behandelten Proben.

2.2.1. Einfluß der Vorbehandlung der Glassubstrate auf die Schichthaftung

Während bei Metallen vor allem die Herstellung einer reinen Oberfläche wichtigste Voraussetzung für die Haftung einer Schicht ist, kommt bei Gläsern die Zusammensetzung ihrer Oberflächenschicht als kritischer Punkt hinzu. Hierbei scheint insbesondere der Gehalt an Alkaliionen, auf den allgemein die Korrosion von Silikatgläsern zurückgeführt wird (154, 194), eine entscheidende Rolle zu spielen. Wie in Kapitel I gezeigt wurde, können mit einem Argonplasma Natrium und Kalium aus einer Glasoberfläche entfernt werden. Um den Einfluß einer Plasmavorbehandlung auf die Haftbeständigkeit der Schichten zu prüfen, wurden die (mit Chromschwefelsäure gereinigten) Substrate aus Alkalisilikatglas mit Luft- und Argonplasmen vorbehandelt und anschließend mit einem Plasmapolymeren aus Propylenoxid überzogen. Zum Vergleich wurden nicht behandelte Gläser sowie Quarzscheiben verwendet. Die Haftbeständigkeit wurde mittels Kochen in Wasser bestimmt. Um zu prüfen, ob die Ablösung der Polymerschichten im Kochbad durch von unbeschichteten Stellen aus unterkriechendes Wasser erfolgt, wurden in einem gesonderten Versuch die Substrate nach erfolgter Polymerisation gewendet, erneut vorbehandelt und beschichtet.

Die Versuchsergebnisse sind Tabelle IV zu entnehmen (Versuche 16, 37, 18, 26, 20, 19, 22, 27). Es lassen sich hieraus folgende Aussagen treffen:

1. Beidseitiges Beschichten (Versuch 16) steigert die Kochwasserbeständigkeit nicht. Wenn man davon ausgeht, daß die Proben hierbei völlig von der Polymerschicht umschlossen wurden, bedeutet dies, daß die Ablösung der Schichten nicht primär durch Unterwandern vom

Tabelle IV: Haft- und Temperaturbeständigkeit der Schichten aus plasmapolymerisiertem Propylenoxid

Nr.	Vorbehandlung p(Pa)	Gas	L(W)	T(°C)	t(min)	Beschichtung p(Pa)	L(W)	T(°C)	t(min)	O(cm)	d(µm) (ber.)	Bedeckung der Probe (%) nach Kochtest (min) 10	20	40	60	120	180	Sn-Badtest vor/nach H_2O	
16	26.6	Luft	40	20	15	2.66	20	20	150	5-10	1.44	70	70	60	50	25			
		Ar	40	20	15	(beidseitig beschichtet)													
										22-27	0.555	0						100	
26						2.66	20	20	60	4-9	0.578	75	50		40R	20R		100	100
												20R							
										22-27	0.222	20	2	0				100	
												20	20RL		15				
37						2.66	20	20	60	7-9	0.578	100	100	100	100	95	SiO2		
										7-9	0.578	95	90	80	70	20RL	Glas		
27	26.6	Luft	40	20	30	2.66	20	20	60	4-9	0.578	20	20		20R			100	0
													20		15R				
												0							
										22-27	0.222	0						100	0
												0							
18	26.6	Ar	40	20	35	2.66	20	20	60	5-10	0.578	100	100	100	100	85	50	100	100
												80	80	80	75	75			
										22-27	0.222	25	25	25	25			100	95
												0							
												15LR		0					
17	26.6	Ar	40	20	30	2.66	20	20	120	5-10	1.156	80	75		30RL			100	100
															50				
										22-27	0.444	0						80	
												10RL	2						
													35		3				
48	26.6	Ar	40	20	30	2.66	20	20	12	4-9	0.115	50	40	40	40	40		100	90
												70	70RL	60RL	45RL	35RL			
													75	75	75				
													99		80	70			
										22-27	0.044	80	70		50	40		100	95
												20	10RL	10RL	10RL	10RL			
													50	35	35				

19	26.6	Ar	40	20	30	2.66	20	20	60	0-5				100		0		100	100
										16-21			50	30RL				100	0
20	26.6	Ar	40	20	30					5-10									
						2.66	20	20	60	22-27	0.222				50	40R		100	100
	(Probe an Pos. 5-10 vorbehandelt, an 22-27 beschichtet)														35	0			
22	26.6	Ar	40	150	50	2.66	20	20	60	5-10	0.578	90	85	60	55	40			
													75	50					
										22-27	0.222	25	20RL	20RL	20RL				
													35		3				
21	26.6	Ar	40	100	30	2.66	20	100	180	5-10		70	65	60	55	55		100	35
												75			50R				
										22-27		0						100	0
24	26.6	Ar	40	20	30	26.6	60	20	60	4-9		95	80	75	60	60		100	0
										22-27		95	50		10			100	5
23	26.6	Ar	40	20	30	26.6	20	20	60	5-10	0.305	100	100	95	95	80		100	90RL
										22-27	0.065	50	1	0				100	95RL
28	26.6	Ar	40	20	30	26.6	20	100	60	4-9		100	100		40RL			100	90RL
										22-27		20	20		15			100	100
25	26.6	Ar	40	20	30	26.6	4	20	120	4-9	0.115	100	100	100	100	100	100	60BL	60BL
												100	100		100	100			
										22-27		100	98		98	65	65	60BL	60BL
												100	100		100	100			
47	26.6	Ar	40	20	30	26.6	4	20	600	4-9	0.575	100		60	50	40		60BL	60BL
										22-27		30		5RL	2RL			60BL	
42	26.6	Ar + Luft (0,4Pa)	40	20	30	26.6+ Luft (0,4Pa)	4	20	120	3-9		100	100	100	100	40		60BL	
										22-27		100	100	100	100	80		60BL	

R= runzlige Schicht
B= Blasenmuster (s.Abb.15)
L= lückenhafte Schicht

Rand her geschieht. Dies steht im Einklang mit der Beobachtung, daß in keinem Falle eine Lücke in der Polymerschicht (z.B. hervorgerufen durch einen Kratzer) zu beschleunigter Ablösung an dieser Stelle führte.

2. Die Polymere haften auf Quarzglas und auf mit Argonplasma vorbehandeltem Alkalisilikatglas gleich gut (Versuche 37 und 18), jedoch weniger gut auf nicht vorbehandeltem Alkalisilikatglas (Versuch 26).
3. Die Haftbeständigkeit der Polymere hängt von der Position der Substrate im Reaktor ab. Offenbar ist die Haftung umso besser, je näher sie der HF-Spule (Position 5-10) sind (Versuche 18 und 19).
4. Offenbar spielt die Intensität der Vorbehandlung eine wichtige Rolle. Denn im Spulenbereich bei hoher Energiedichte mit Argonplasma vorbehandelte, aber stromabwärts davon an Position 22-27 beschichtete Proben (Versuch 20) zeigen weitaus bessere Schichthaftung als solche, bei denen Vorbehandlung und Polymerisation an Position 22-27 erfolgten (Versuch 18).
5. Die Erhöhung der Substrattemperatur während der Vorbehandlung auf 150°C führt zu keiner weiteren Verbesserung der Haftbeständigkeit (Versuch 22).
6. Eine Vorbehandlung mit einem Luft-Plasma bewirkt eine deutlich schlechtere Schichthaftung, als wenn gar keine Plasmavorbehandlung vor der Polymerisation erfolgt (Versuche 26 und 27).

Interpretation:

Es ist in der Literatur bekannt, das alkalihaltige Silikatgläser, die über längere Zeit stehendem Wasser ausgesetzt werden, korrodieren (154, 194). Durch diesen Prozeß kann auch die Haftung insbesondere von Kunststoffen an Glas verloren gehen (193).
Vor diesem Hintergrund können die obigen Ergebnisse folgendermaßen erklärt werden:

1. Die Polymerschichten haften auf Quarzglas deswegen gut, weil das Material alkalifrei ist.
2. Die Vorbehandlung mit einem Argonplasma entzieht der Glasoberfläche Alkalibestandteile (s. Kap. I). Dieser Prozeß ist am wirkungsvollsten

bei hoher Energiedichte, bei der verwendeten Apparatur im Bereich der HF-Spule. Die Entfernung der Alkalibestandteile zumindest aus der Oberflächenschicht geschieht möglicherweise durch selektives Sputtern (s. Kap. I). Die sehr schlechte Haftbeständigkeit der Polymerschichten auf Substraten, die bei der Vorbehandlung mit dem Argonplasma stromabwärts der Spule lagen, könnte sich dann aus der Wiederabscheidung der Alkaliteilchen in Bereichen niedriger Energiedichte, wodurch die Glasoberfläche alkalireicher wird, erklären.

3. Durch die Vorbehandlung der Glassubstrate mit einem Luftplasma kann der Alkaligehalt der Glasoberfläche heraufgesetzt werden (s. Kap. I), was zu beschleunigter Ablösung von Beschichtungen unter Feuchtigkeitseinfluß führt.

4. Die Ablösung der Polymerschichten geschieht vermutlich durch Korrosion der Glasoberfläche nach folgendem Mechanismus:

   Austausch von zu nicht verbrückendem Sauerstoff gehörenden Alkaliionen, v.a. Natriumionen gegen Protonen

   $$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O^- Na^+ + H^+ \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}OH + Na^+ \quad (194) \text{ bzw.}$$

   $$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O^- Na^+ + H_3O^+ \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O^- H_3O^+ + Na^+ \quad (154)$$

   Hierdurch wird das Dissoziationsgleichgewicht des Wassers

   $$2\ H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$ auf die rechte Seite verschoben.

   Nach neueren Untersuchungen von Smets ist folgende Startreaktion wahrscheinlicher (154):

   $$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O^- Na^+ + H_2O \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{Si}}OH + Na^+OH^-$$

   Das Ergebnis dieser Auslaugung ist in beiden Fällen eine zunehmend alkalischere Lösung, die das Netzwerk des Glases angreift (194):

   $$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O\text{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + OH^- \rightleftharpoons -\overset{|}{\underset{|}{Si}}\text{-}O^- + HO\text{-}\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$$

   Diese Reaktion kann bis zur Kieselsäure führen, die sich in alkalischer Lösung in Form ihres Anions löst:

   $$Si(OH)_4 + OH^- \rightleftharpoons Si(OH)_3O^- + H_2O$$

   Nach H.H. Dunken (195) bilden sich durch inhomogene Konzentration des Alkali und durch partielle Glasentmischung in der durch die Aus-

laugung gestörten Oberflächenschicht Mikrorisse, wodurch die Korrosion sehr beschleunigt wird.

5. Die Tatsache, daß die Schichten nicht von Rissen, Kratzern oder ihren Rändern her abgelöst werden, deutet darauf hin, daß unter den Bedingungen des Kochtests genügend Wasser durch die Polymerschicht hindurchdiffundiert, um die Korrosion auszulösen.

2.2.2. Einfluß von Leistung, Druck/Zuflußrate und Substrattemperatur auf die Haftbeständigkeit der Polymerschichten

Nach einheitlicher Vorbehandlung (26,6 Pa, 10 cm^3/min Argon, 40 W Leistung, 20°C Substrattemperatur, 30 min Dauer) wurden bei der Plasmapolymerisation die Parameter Leistung, Druck und Substrattemperatur variiert (s. Tab. IV).

a) Leistung:
Es wurden Versuche mit 4, 20 und 60 W Leistung bei einheitlich 26,6 Pa Druck, einer Durchflußrate von 7,5 cm^3/min und ca. 20°C Substrattemperatur durchgeführt (Versuche 25, 23 und 24 in Tabelle IV). Wenn man die Ergebnisse des kombinierten Koch- und Zinnbadtests (äußerste rechte Spalte in der Tabelle) hinzuzieht, so zeigt sich eine (wegen unterschiedlicher Schichtdicken nicht ganz eindeutige) Tendenz, daß die Kochendwasserbeständigkeit mit steigender Leistung abnimmt. Dabei fällt auf, daß bei 4 W auch an Position 22-27 sehr gut haftende Schichten abgeschieden werden.

b) Druck/Zuflußrate:
Bei konstant 20 W Leistung, 20°C Substrattemperatur und 60 Minuten Dauer wurden Drücke von 2,66 Pa (Versuch 18) und 26,6 Pa (Versuch 23) bei Zuflußraten von 0,2 bzw. 7,5 cm^3/min eingestellt. Die Haftbeständigkeit der unter diesen Bedingungen hergestellten Polymere ist im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich.

c) Substrattemperatur:
Bei einheitlich 26,6 Pa Druck, 20 W Leistung und 60 min Dauer wurde je ein Versuch mit einer Substrattemperatur von 20 bzw. 100°C durchgeführt (Versuche 23 und 28). Bei Berücksichtigung des kombinierten Koch-

wasser- und Zinnbadtests wird deutlich, daß bei 20°C bessere Haftbeständigkeit erzielt wurde. Da die Abscheiderate bei 100°C wesentlich geringer ist, ist nicht auszuschließen, daß das Ergebnis auch auf unterschiedliche Schichtdicken zurückzuführen ist.

Interpretation:

Mit den vorliegenden Daten läßt sich keine eindeutige Abhängigkeit der Haftbeständigkeit von den einzelnen Parametern Leistung, Druck (gekoppelt mit Durchflußrate) und Substrattemperatur feststellen. Wahrscheinlich ist die Haftbeständigkeit von der spezifischen Kombination dieser Parameter abhängig. Der Vergleich der Resultate mit den ESCA-Daten in Tabellen I und II deutet darauf hin, daß bei geeigneter Vorbehandlung (s. 2.2.1.) gute Haftbeständigkeit vor allem dann erzielt wird, wenn bei niedrigen Leistungen und Temperaturen ein relativ sauerstoffreiches Polymer abgeschieden wird. Es ist zu erwarten, daß solche Polymere wegen ihrer größeren Polarität höhere Adhäsion an der sehr polaren Glasoberfläche zeigen.
Andererseits zeigen Untersuchungen von Morinaka und Asano (94), daß bei höheren Leistungen und Substrattemperaturen die Spannung in den Polymeren gegenüber dem Substrat verstärkt wird, was die Ablösung der Schichten fördert.

2.2.3. Einfluß der Schichtdicke auf die Haftfestigkeit und -beständigkeit

Yasuda und Mitarbeiter zeigten, daß die Dicke einer im Plasma aufpolymerisierten Schicht von kritischer Bedeutung für ihre Haftung auf dem Substrat sein kann (95). Sie fanden, daß bei innerer Spannung die der Haftung entgegenwirkende Kraft ("curling force") der Schichtdicke proportional ist. Von daher ist anzunehmen, daß die Haftung allgemein umso besser ist, je dünner die Schicht. Es war deshalb zu untersuchen, inwieweit diese Aussagen auch für plasmapolymerisiertes Propylenoxid zutreffen. Hierzu wurden die Schichtdicken einiger Polymerschichten mit einem Stufenmeßgerät bestimmt (Tab.V):

Tabelle V: Gemessene Schichtdicken

Nr.	Druck p (Pa)	Durchfluß F (cm^3/min)	Leistg. L (W)	Temp. T (°C)	Dauer t(min)	Pos. O (cm)	Dicke d (µm)	Absch.rate R (nm/min)
8	2,66	0,2	20	20	540	8	5,215	9,7
							5,185	9,6
						22	1,97	3.7
							2,115	3,9
13	26,6	7,5	4	20	570	8	0,52	0,9
						22	nicht meßbar	
54	26,6	7,5	20	20	60	2	0,625	10,4
						8	0,305	5,1
						22	0,065	1,1

Zur Abschätzung des Schichtdickenprofils entlang der Reaktorachse sind in Abb. 14 die Abscheideraten bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min, 20°C, 20 W an drei verschiedenen Positionen im Reaktor aufgetragen. Die ebenfalls eingetragenen, bei 2,66 Pa, 0,2 cm^3/min, sonst gleichen Bedingungen. erhaltenen Werte zeigen, daß die Abscheiderate ansteigt, wenn Druck und Durchflußrate bei konstanter Leistung heruntergesetzt werden.
Aus den in Tab. V aufgeführten Werten wurden die Schichtdicken von bei gleicher Leistung, Druck/Durchflußrate, Substrattemperatur und -position hergestellten Schichten (s. Tab. IV) berechnet. Die Haftbeständigkeit der Polymerschichten gegen Wasser wurde, wie oben beschrieben, durch Kochtests ermittelt.
Zusätzlich wurde die Haftung der nach dem Test noch haftenden Schichten in Zugtests gemessen. Hierzu wurde auf die beschichtete Seite der Glassubstrate ein Zugstempel aufgeklebt, das Substrat eingespannt und der Stempel senkrecht zur Ebene des Substrats weggezogen. Dabei wurde die Kraft (bezogen auf den cm^2 Stempelfläche) gemessen, die notwendig war, um den Stempel abzureißen.

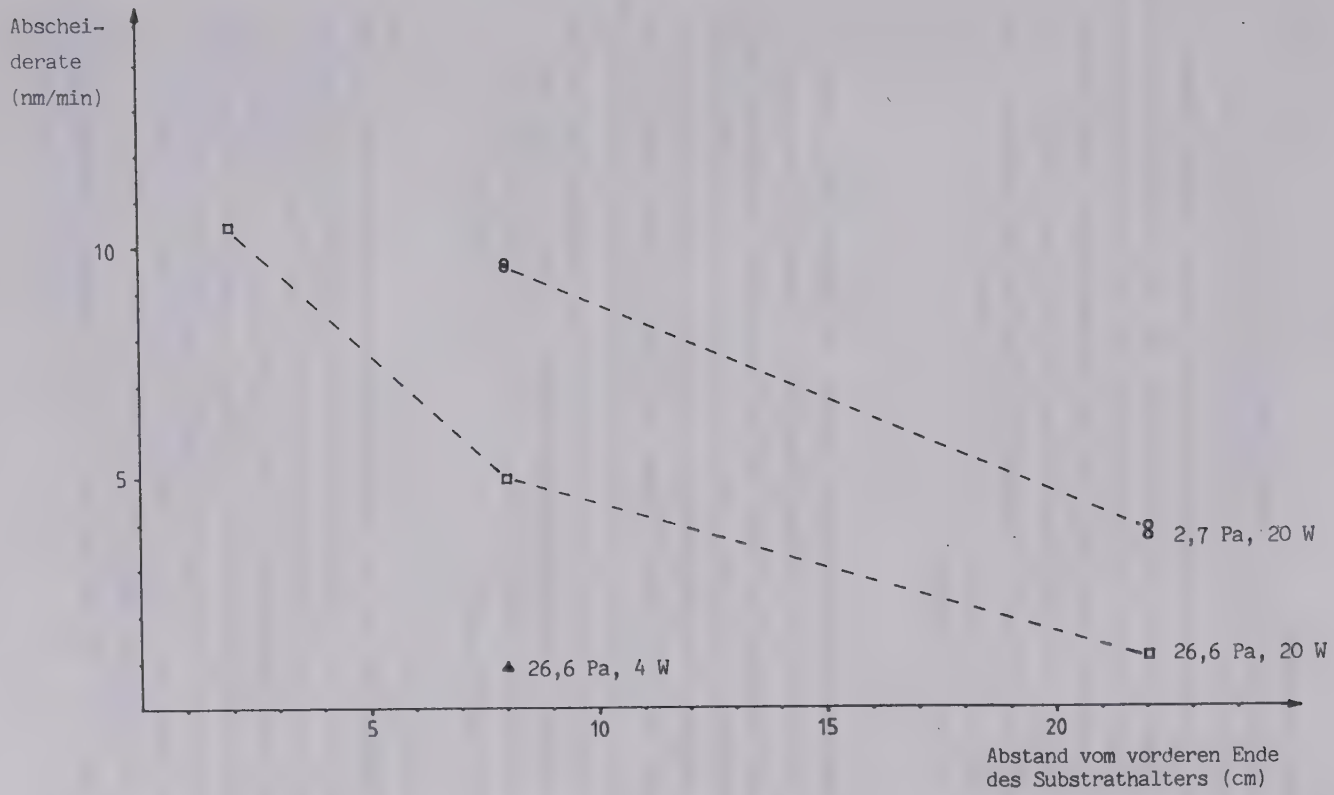


Abb.14: Einfluß der Position der Substrate im Reaktor auf die Abscheiderate (Substrattemperatur einheitlich 20°C).

a) Haftbeständigkeit:
Bei 2,66 Pa, 0,2 cm^3/min, 20°C und 20 W haftet der in 60 min (Versuch 18) an Position 5-10 abgeschiedene Film etwas besser als der in 12 min (Versuch 48) und bedeutend besser als die in 120 min (Versuch 17) bzw. 150 min (Versuch 16) abgeschiedenen. Von den an Position 22-27 erhaltenen Schichten haftet dagegen die in 12 min aufpolymerisierte deutlich besser als die in 60, 120 oder 150 min hergestellten, die alle sehr geringe Kochbeständigkeit zeigen. Auch unter den bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min, 20°C und 4 W hergestellten Filmen haften die dünneren (Versuch 25, 120 min Polymersiationsdauer) wesentlich besser als die dickeren (Versuch 47, 600 min).

Interpretation:

Bei den durchgeführten Versuchen läßt die Haftbeständigkeit, abhängig von der Position der Substrate im Reaktor, allgemein mit wachsender Polymerisationsdauer und damit der Schichtdicke nach. Aus den vorliegenden Ergebnissen kann jedoch keine Aussage getroffen werden, ob die Haftbeständigkeit immer linear oder erst ab einer kritischen Schichtdicke abnimmt oder ob sie sogar bei einer bestimmten, geringen Dicke ein Optimum zeigt. Als Ursachen für die im allgemeinen geringere Haftbeständigkeit dickerer Schichten kommen innere Spannungen gegenüber dem Substrat, abweichendes Temperaturausdehnungsverhalten und/oder ein Aufquellen des Polymeren in Frage, Effekte, die sich mit zunehmender Dicke der Schicht stärker auswirken.

b) Haftfestigkeit:
In insgesamt drei auf die gleiche Weise durchgeführten Versuchen wurden Glassubstrate nach Vorbehandlung mit einem Argon-Plasma (26,6 Pa, 45 W, 20°C, 30 min) mit plasmapolymerisiertem (26,6 Pa, 20 W, 20°C, 60 min) Propylenoxid beschichtet. 18 dieser Proben wurden einem modifizierten Kochtest (die Proben befanden sich 60 min lang bei 120°C in einem Dampfdruck-Kochtopf) unterzogen und 2 Wochen lang an der Luft getrocknet. Anschließend wurde mit dem oben beschriebenen Abreißtest die Haftfestigkeit der Polymeren bestimmt.
Die gemessenen Haftfestigkeiten (s. Tab. VI) liegen im Bereich von 0 bis 315 Kg/cm^2. Bei den Proben mit niedriger Haftfestigkeit (0 bis 44 kg/cm^2

Tabelle VI: Haftfestigkeit (nach Kochtest) der an verschiedenen Positionen im Reaktor abgeschiedenen Polymerschichten

Versuch Nr.	32	50	54	
Position:				
0-2,5	0	315*	0	kg cm^{-2}
2,5-5	41	153*	-	"
5-7,5	-	0	-	"
7,5-10	-	44	-	"
10-12,5	-	163*	142*	"
12.5-15	-	115*	-	"
15-17,5	0	155*	-	"
17,5-20	7	226*	-	"
21-23,5	31	9	0	"
23,5-26	-	17	-	"

* Krater im Glas

Vergleichsmessungen an unbeschichteten, jeweils gleich behandelten Glassubstraten führten zu folgendem Ergebnis:

Tabelle VII: Haftfestigkeit des direkt auf unbeschichtetes Glas aufgeklebten Zugstempels

a) Substrate gereinigt : 289, 400 kg/cm^2 Krater im Glas

b) Luftplasma (26,6 Pa, 40 W, 20°C, 30 min) dann Ar-Plasma (26,6 Pa, 40 W, 20°C, 60 min) : 193, 466 kg/cm^2 Krater im Glas

c) Substrate gereinigt, dann Kochtest (zus. mit beschichteten Substraten) : 529, 210, 532 kg/cm^2 Krater im Glas

d) Substrate gereinigt, Stempel aufgeklebt, dann Kochtest : 0, 0

war unter dem Mikroskop nicht eindeutig zu entscheiden, ob der Abriß entlang der Grenzfläche Glas-Polymer, innerhalb der Polymerschicht oder an der Grenzfläche Polymer- Epoxikleber erfolgt war. Bei 7 Proben mit Haftfestigkeiten von 115 bis 315 kg/cm^2 dagegen zeigte ein Krater im Substrat, daß das Glas auseinandergerissen war. Die Meßwerte lassen keine Abhängigkeit der Haftfestigkeit von der Position der Substrate im Reaktor (und damit von der Schichtdicke) erkennen. Kontrollmessungen an unbeschichtetem, auf verschiedene Weise vorbehandeltem Glas (Tab. VII) zeigen im Durchschnitt höhere, jedoch sehr stark streuende Haftfestigkeitswerte.

Wie man sieht, ist die Streuung des Zugtests sehr groß, vermutlich wegen unterschiedlicher effektiver Haftfläche des Epoxiharzes auf dem Substrat. Eine quantitative Auswertung der Testergebnisse ist deshalb nicht möglich. Qualitativ kann jedoch festgestellt werden, daß aus Propylenoxid hergestellte Plasmapolymere bei geeigneter Substratvorbehandlung (Ar-Plasma) auch nach intensivem Kochen in Wasser bemerkenswert gut auf Glas haften. Die Adhäsion übertrifft dabei die Kohäsion des Glases. Dagegen zeigt der Epoxi-Kleber nach dem Kochtest keine Haftung mehr.

2.3 Einfluß der Versuchsparameter auf die Temperaturbeständigkeit der Polymerschichten

Zur Ermittlung der Hitzebeständigkeit wurden die Proben mit der beschichteten Seite 15 Sekunden lang auf flüssiges Zinn (mit einer Temperatur von 260°C) gelegt. Danach wurden die Polymerfilme unter dem Auflichtmikroskop auf Veränderungen untersucht. Anschließend wurden die Proben, von denen hinreichende Beständigkeit gegen kochendes Wasser zu erwarten war, 10 min lang dem Kochtest ausgesetzt, kurz trocken geblasen, sofort wieder 15 s lang auf das Zinnbad gelegt und erneut begutachtet. In Tabelle IV ist der haftengebliebene Polymeranteil (geschätzt) nach dem ersten und zweiten Zinnbad angegeben.

a) Vorbehandlung:
Die bei 2,66 Pa, 0,2 cm^3/min, 20°C und 20 W in 60 min abgeschiedenen Polymerfilme (Versuche 26, 27 und 18) verfärbten sich im ersten Zinnbad von gelblich nach gelblich-braun, zeigten aber, ungeachtet ihrer Vorbe-

handlung, sonst keine Veränderung. Die mit Argonplasma bzw. gar nicht vorbehandelten Filme überstanden auch den anschließenden Kochtest und das zweite Zinnbad ohne weitere Veränderung, während sich die nach Vorbehandlung mit einem Luftplasma abgeschiedenen Filme im Wasserbad völlig ablösten.

b) Schichtdicke:
Der Vergleich von Versuchen mit unterschiedlichen Polymerisationsdauern von 12, 60 und 120 min bei unverändert 2,66 Pa, 0,2 cm^3/min, 20 W, 20°C (Versuche 48,18 und 17) zeigt kein signifikant unterschiedliches Temperaturverhalten. Die leicht gelbliche Farbe der Filme vertiefte sich, ansonsten trat keine sichtbare Veränderung auf. In Abschnitt 2.2.3. wurde an diesen Filmen eine deutliche Abhängigkeit der Haftbeständigkeit von der Schichtdicke festgestellt. Es fällt auf, daß diese an Proben, die vor dem Kochtest auf das Zinnbad aufgelegt wurden, nicht mehr festgestellt werden kann.

c) Leistung:
Die bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min, 20°C und 4 W hergestellten Filme (Versuche 25, 47 und 42) schmolzen auf dem Zinnbad rasch unter Blasenbildung (s. Abb. 15) und zeigten nach dem zweiten Zinnbad keine weitere Veränderung.
Die unter vergleichbaren Bedingungen bei 20 W (Versuch 23) innerhalb der Spule hergestellte Schicht verfärbte sich von fast farblos nach gelblich, überstand aber den gesamten Test ohne weiteren Schaden, während die an Position 22-27 abgeschiedene teilweise Ablösung zeigte.
Die bei 60 W gefundenen Polymerfilme (Versuch 24) überstanden das erste Zinnbad wie die bei 20 W, lösten sich während des folgenden Kochtests aber völlig ab.
Aus diesen Befunden kann man schließen, daß es bei gegebener Konstellation von Versuchsparametern eine für die Temperaturbeständigkeit optimale Leistungseinstellung gibt.

d) Druck/Zuflußrate:
Bei sonst gleichen Versuchsbedingungen (20 W, 20°C, 60 min) einmal bei 2,66 Pa, 0,2 cm^3/min (Versuch 16) und zum anderen bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min (Versuch 23) hergestellte Polymerschichten zeigten die gleiche Hitzebeständigkeit.

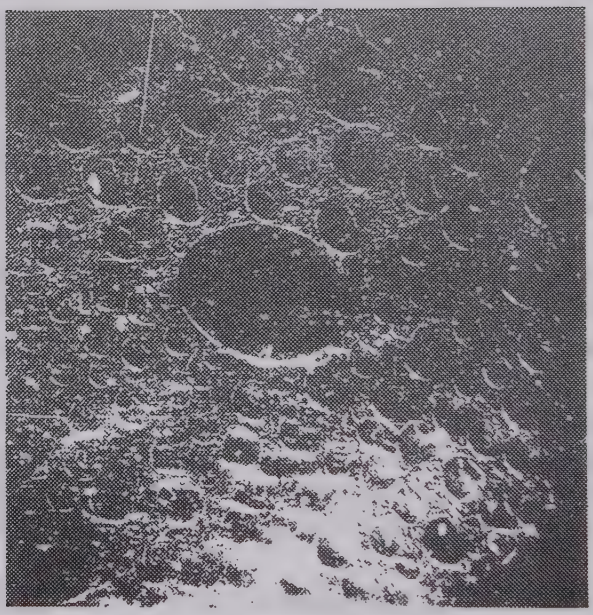


Abb.15: Blasenmuster eines bei 4 W HF-Leistung abgeschiedenen Films (Versuch Nr. 25, Substratposition 22-27 cm) bei 16-facher Vergrößerung (Auflichtmikroskop).

Offenbar ist die thermische Stabilität der Schichten im untersuchten Bereich von Druck und Zuflußrate unabhängig. Dies ist bemerkenswert, wenn man bedenkt, daß sich die eingesetzte Leistung, bezogen auf die Menge der durchströmenden Monomermoleküle, in den Versuchen um das 38-fache unterschied.

e) Substrattemperatur:
Der Vergleich von bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min, 20 W auf 20°C bzw. 100°C warmen Substraten abgeschiedenen Schichten (Versuche 23 und 28) zeigt keinen signifikanten Unterschied in der Hitzebeständigkeit.

Allgemein kann man feststellen:
Nach kurzzeitigem Kontakt mit 260°C heißem Zinn tritt an den hergestellten Polymerfilmen allgemein eine Farbvertiefung auf.
Ansonsten sind sie, bis auf die bei 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min, 4 W abgeschiedenen, stabil, insbesondere tritt keine Ablösung vom Glas auf.
Die Haftbeständigkeit gegen kochendes Wasser wird durch Auflegen auf das Zinnbad in vielen Fällen gesteigert. Eine Ausnahme machen insbesondere Proben, die mit einem Luftplasma vorbehandelt worden waren,und solche, die bei hoher Leistung abgeschieden wurden.

Interpretation:

Für die Thermostabilität ist die Vernetzung der Polymeren maßgeblich. Bei 4 W, 26,6 Pa, 7,5 cm^3/min sind die Polymeren offenbar nur wenig vernetzt, so daß sie bei 260°C schmelzen, wobei sich zahlreiche Poren bilden. Eine geringe Vernetzungsdichte deutet darauf hin, daß die Polymerisation weitgehend analog der konventionellen, d.h. unter Öffnung des Epoxirings und ohne weitere Fragmentierung des Monomeren bzw. des aufwachsenden Polymeren erfolgt ist. Das Dominieren dieses Mechanismus ist angesichts der geringen Leistung, bezogen auf die Menge des durchströmenden Monomeren, plausibel. Die Formstabilität der übrigen Polymeren bei 260°C ist vermutlich auf erhebliche Vernetzung zurückzuführen. Ein hoher Vernetzungsgrad läßt darauf schließen, daß die Polymerisation unter Fragmentierung des Monomeren bzw. des Polymeren erfolgte.
Die Farbvertiefung der Schichten nach gelb oder gelbbraun deutet auf durch die Hitzebehandlung erhöhten Anteil konjugierter Doppelbindungen im Polymeren hin.

Die nach dem Zinnbad verbesserte Haftbeständigkeit der Schichten ist möglicherweise auf die Bildung zusätzlicher chemischer Bindungen zwischen Glas und dem Polymeren unter dem Einfluß der hohen Temperatur zurückzuführen. Alternativ ist denkbar, daß die Spannung in der Schicht durch die thermische Behandlung stark vermindert oder beseitigt wurde. So wurde von Morinaka und Asano festgestellt, daß sich die Druckspannung in Plasmapolymerfilmen durch Tempern nach der Abscheidung in Abhängigkeit von der Temperatur vermindern oder sogar in eine Zugspannung umkehren ließ (94).

3. Zusammenfassung

Gasförmiges Popylenoxid (1,2-Epoxipropan) wurde mittels Niedertemperaturplasma polymerisiert.und die abgeschiedenen Polymerschichten auf ihren chemischen Aufbau, ihre thermische Stabilität und ihre Haftbeständigkeit auf Glassubstraten hin untersucht.
Mit ESCA wurden im Polymeren Elementarverhältnisse (O/C) von 0,28 bis 0,06 (gegenüber 0,33 im Monomeren) gefunden. Der Sauerstoffgehalt des Polymeren hängt ab von den Versuchsparametern: Leistung, Substrattemperatur, Position des Substrats im Reaktor und Druck/Gaszuflußrate (Letztere beiden Parameter konnten experimentell nicht getrennt voneinander variiert werden). Den ESCA- sowie IR- und UV-spektroskopischen Daten zufolge liegen in den Polymeren vermutlich die folgenden funktionellen Gruppen vor: Hydroxi-, Epoxi-, Ether-, Halbacetal- und/oder Acetal- bzw. Halbketal- und/oder Ketal-, Keto-, und Estergruppen, ferner teils höher konjugierte C=C-Doppelbindungen. Die absolute wie die relative Konzentration dieser Funktionen hängen von den genannten Versuchsparametern ab. Von konventionell polymerisiertem Propylenoxid unterscheiden sich diese Polymere vor allem durch die Vielfalt der funktionellen Gruppen und den geringen Anteil von Ethergruppen darunter, ferner durch die meist starke Vernetzung.
Die Haftbeständigkeit der Polymerschichten auf Glas wurde durch Kochen in Wasser getestet. Sie hängt sehr stark vom Alkaligehalt der Glasoberfläche ab: auf (alkalifreiem) Quarzglas ist die Haftbeständigkeit der Polymeren deutlich besser als auf dem für die übrigen Versuche verwende-

ten Alkalisilikatglas. Durch Vorbehandlung der Alkalisilikatgläser mit einem Argonplasma, wodurch Natrium und Kalium aus der Oberflächenschicht entfernt wurden, konnte dem Quarzglas entsprechende Haftbeständigkeit erreicht werden. Dabei hängt die erzielte Verbesserung von der Position der Substrate im Reaktor während der Vorbehandlung ab. Auf Glasscheiben, die im Bereich der höchsten Energiedichte des Plasmas, innerhalb der HF-Spule, vorbehandelt worden waren, haften die Polymeren ebensogut wie auf Quarzglas. Mit zunehmender Entfernung der Substrate von der Spule wurde abnehmende Haftbeständigkeit festgestellt. Vorbehandlung mit einem Luftplasma führte zu drastisch verschlechterter Haftbeständigkeit, was sehr wahrscheinlich auf die Anreicherung von Natrium und Kalium an der Oberfläche zurückzuführen ist.
Weiter wurde gefunden, daß sich ein hoher Sauerstoffanteil im Polymeren sowie geringe Schichtdicke positiv auf die Haftbeständigkeit auswirken.
Die Hitzebeständigkeit der Polymerschichten wurde durch Auflegen auf ein 260°C heißes Zinnbad getestet. Schichten, die bei niedriger Leistung, bezogen auf die Zuflußrate des Monomeren, abgeschieden worden waren, schmolzen nach wenigen Sekunden unter Bildung zahlreicher Löcher. Die übrigen erwiesen sich als formstabil und wurden lediglich dunkler. Anschließendes Kochen der Proben in Wasser zeigte, daß die Haftbeständigkeit vieler Polymerschichten durch die Hitzebehandlung mit dem Zinnbad gesteigert werden kann.

Kapitel IV

Polymerisation von Tri-n-butylzinnmethacrylat

1. Einleitung

Die Abscheidung Sn-haltiger Schichten aus Plasmen zinnorganischer Verbindungen wurde bereits mehrfach untersucht (197-209). Hierbei galt das Interesse vor allem der Höhe des Zinngehalts und der elektrischen Leitfähigkeit. Einige Publikationen berichten über die Herstellung metallisch glänzender Spiegel (205, 206). Suhr und Oehr fanden Zinngehalte bis zu 95% und Leitfähigkeiten bis zu $3 \times 10^5 \Omega^{-1} cm^{-1}$ (209). Demgegenüber sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit versucht werden, ein zinnorganisches Polymer möglichst definierter Struktur durch Abscheidung aus dem Plasma herzustellen. Hierzu sollte Tri-n-butylzinnmethacrylat unter weitestgehender Erhaltung seiner Konstitutuion polymerisiert werden.
Das Monomer wird wegen seiner ausgeprägten Toxizität gegenüber Pilzen, Bakterien, Algen, Insekten und sonstigen Kleinlebewesen industriell vielfach zur Herstellung bewuchs- und fraßhemmender Anstrichmittel verwendet (210) und ist deshalb kommerziell erhältlich.
Im Gegensatz zur üblichen Plasmapolymerisation, die über weitgehend unspezifische Fragmentierung des Ausgangsmoleküls verläuft, sollte die Polymerisation so gesteuert werden, daß die Monomere unter Erhalt ihrer Konstitution über die C=C-Doppelbindung verknüpft werden. Unter Plasmabedingungen war dabei jedoch mit folgenden unerwünschten Nebenreaktionen zu rechnen:

- Abspaltung von Butylgruppen durch Bruch der relativ labilen Sn-C-Bindung
- Eliminierung von CO bzw. CO_2 (211)
- Abspaltung von H-Atomen und kleineren Alkylgruppen, Bildung von Olefinen

Als erster Anhalt für das Fragmentationsverhalten des Monomeren kann das Massenspektrum herangezogen werden. Ein bei 200°C Ionenquellentemperatur und 70 eV Elektronenenergie aufgenommenes Massenspektrum (Abb. 1) zeigt kein Molekülion, sondern vor allem Fragmente, die durch die Abspaltung von Butylgruppen bzw. des Methacrylatrests entstanden sind. Der Verlust einer Butylgruppe ist der weitaus häufigste Vorgang.

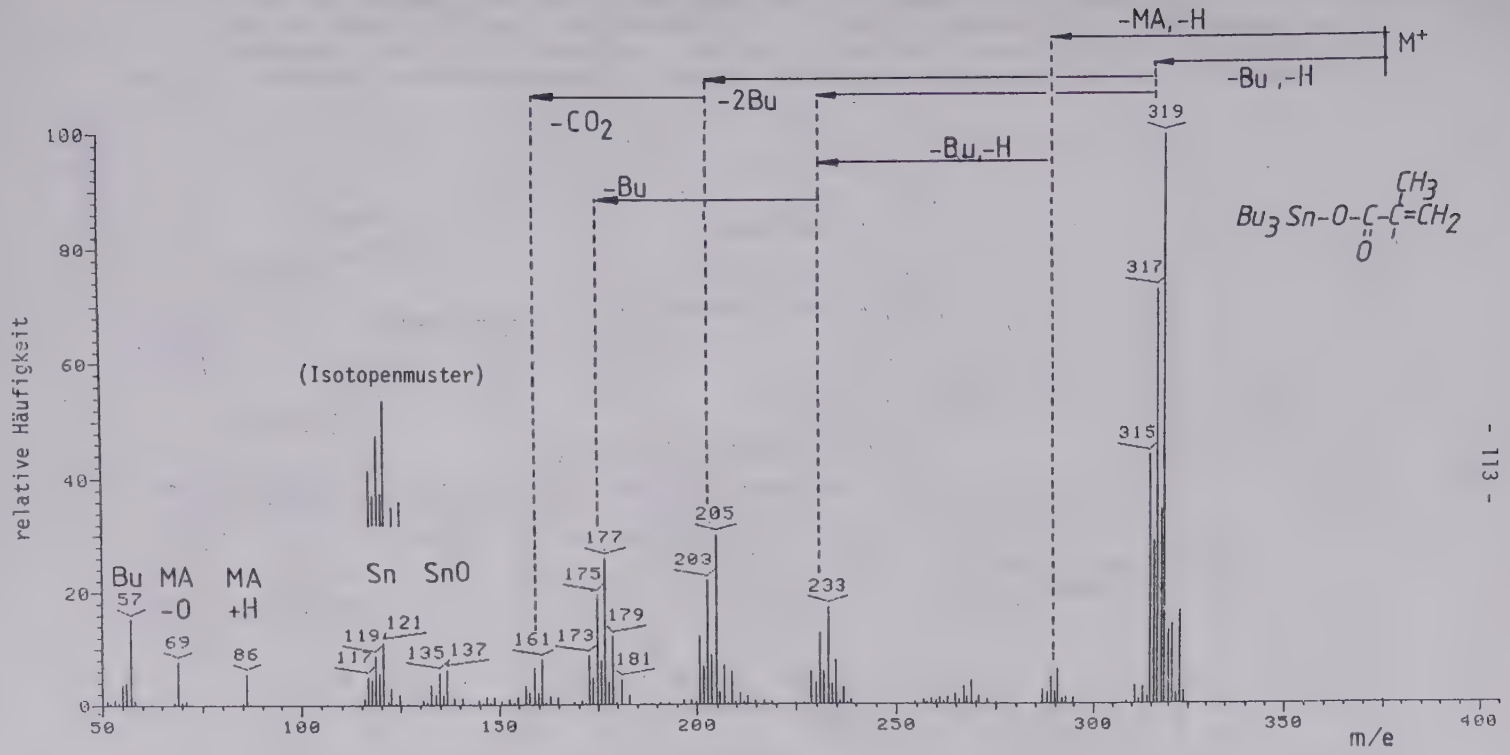


Abb. 1: Massenspektrum von Tri-n-butylzinnmethacrylat (Molekülmasse: 375 u) bei 200 °C Ionenquellentemperatur und 70 eV Elektronenenergie. Zum Vergleich wurde zusätzlich das Isotopenmuster des Zinn eingetragen. (M = Ausgangsmolekül, MA = Methacrylatrest, Bu = Butylrest)

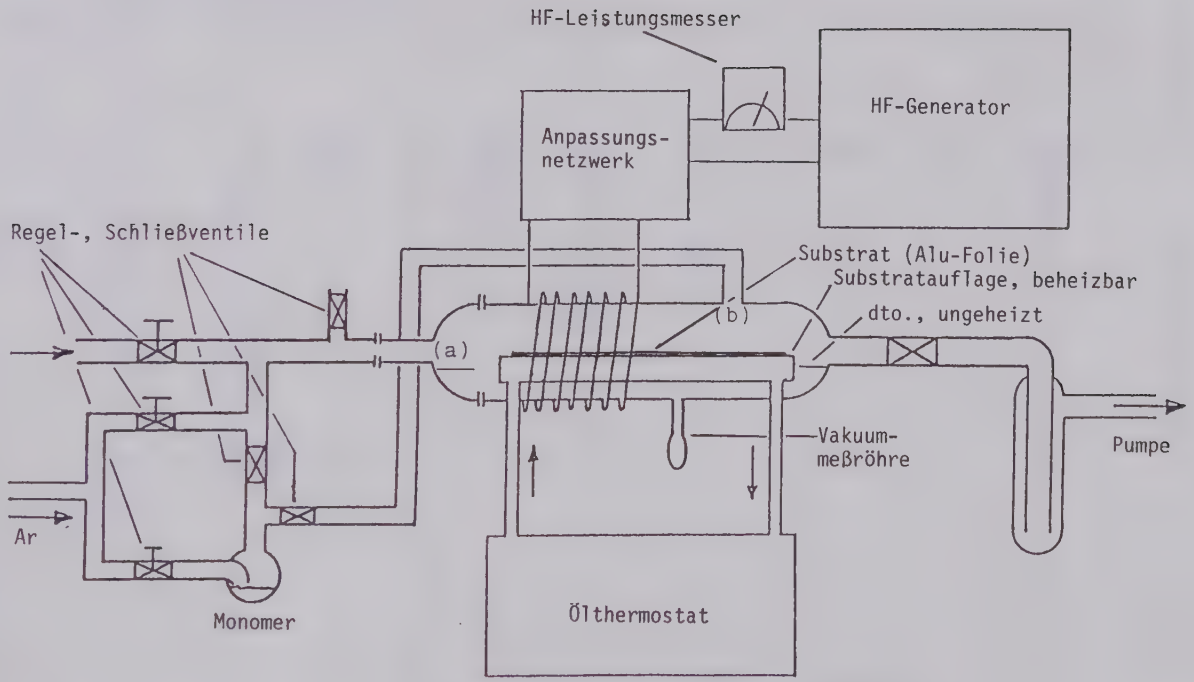


Abb. 2: Die verwendete Versuchsanordnung. Der Reaktor hat dieselben Abmessungen wie der in Kap. 1-3 verwendete ("Typ II"), ist jedoch mit einem zusätzlichen Gaseinlaß ausgestattet. Die Ventile sind nur schematisch, durch ihre vakuumtechnischen Symbole wiedergegeben, die Verbindungsteile in den Rohrleitungen sind, wie die Heizbänder und die IR-Lampen, nicht dargestellt.

Es ist auch ein hoher Anteil von Fragmenten zu beobachten, die durch Abspaltung von drei Butylgruppen entstanden sind, dagegen fast keine, die durch Verlust von zwei Butylgruppen entstanden sind.
Alle diese Reaktionen verändern die Stöchiometrie des Polymeren gegenüber dem Monomeren und führen zu einem vernetzten Produkt kaum definierter Struktur. Das Ziel der Arbeiten bestand nun darin, durch Variation der Verfahrensparameter Leistung, Substrattemperatur, Druck, Gaszusammensetzung und -zuflußrate die Bedingungen für die Unterdrückung dieser Nebenreaktionen und damit die Herstellung einer definierten Polymerschicht herauszufinden. Hierzu wurde in zwei verschiedenen Versuchsreihen der Strom des gasförmigen Monomeren einmal durch die Zone höchster Energiedichte des Plasmas (innerhalb der HF-Spule) hindurchgeführt, zum anderen 10 cm stromabwärts dieser Zone in den Reaktor eingeleitet. Die so erhaltenen Polymerschichten wurden mittels ESCA und IR-Spektroskopie auf ihre chemischen Zusammensetzung und mittels UV-VIS-Spektroskopie auf ihre Transparenz hin untersucht. Die bewuchshemmenden Eigenschaften der Schichten wurden an einzelligen Algen geprüft.
Die Struktur der Polymeren bzw. der Erhaltungsgrad der Monomerstruktur war mit den verfügbaren Mitteln nicht auf direkte Weise quantifizierbar. Als (indirektes) Maß hierfür wurden verwendet:

a) Der Anteil des der Estergruppe zuzuordnenden Signals (C mit drei Bindungen an O) am gesamten Cls-Signal.
b) Das aus den Intensitäten des $Sn3d_{5/2}$- und des Cls-Signals bestimmte Sn/C-Verhältnis.

Die Summe der numerischen Werte von a) und b) wurde als "Erhaltungsgrad" E definiert.

2. Ergebnisse

2.1. Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung des Polymeren von den Versuchsparametern

2.1.1. Einfluß des Ortes der Einleitung des Monomeren

Die Versuche wurden in zwei Versionen durchgeführt (s. Abb. 2):
a) Das gasförmige Monomer wurde vermischt mit einem Argonstrom (als

Tabelle 1: Sauerstoff- und Zinngehalte der aus Tri-n-butylzinnmethacrylathergestellten Schichten

Nr.	Vers	L (W)	T (°C)	Monomer (cm3/min)	Argon (cm3/min)		Position im Reaktor (cm) -5	1	7	12	20	26	32
9	b)	4	75	0.1	0	Analyse Nr.		TS16	TS17	TS18	TS19	TS20	TS15
						C/O		7.58	8.47	6.76	5.26	6.06	5.92
						C/Sn		45.45	58.82	41.66	10.64	15.87	14.49
						O/Sn		6.01	6.94	6.17	2.02	2.62	2.45
						Esterpeak(%)		1	1	1	2-3	1.9	2-3
						Bemerkung							
10	b)	4	75	0.1	7	Analyse Nr.		TS08	TS09	TS10	TS13	TS01	TS14
						C/O		5.52	4.72	4.42	3.85	5.05	3.85
						C/Sn		23.25	14.92	12.82	7.69	9.09	6.94
						O/Sn		4.21	3.16	2.9	2	1.8	1.81
						Esterpeak(%)		2	2	2	4	4	4.5
						Bemerkung							
11	b)	4	35	0.1	7	Analyse Nr.		TS33	TS34	TS35	TS36	TS37	TS38
						C/O		5.52	6.58	5.43	1.18	2.25	2.78
						C/Sn		76.92	66.67	20	3.68	4.05	6.21
						O/Sn		13.92	10.13	3.68	2.03	1.8	2.24
						Esterpeak(%)		1	1	1	5.8	5	4
						Bemerkung							
12	b)	4	150	0.1	7	Analyse Nr.		TS21	TS22	TS23	TS24	TS25	TS26
						C/O		7.52	6.21	4.72	1.27	1.64	3.94
						C/Sn		34.48	18.18	13.33	2.24	2.77	6.94
						O/Sn		4.59	2.93	2.83	1.77	1.69	1.76
						Esterpeak(%)		1	2	1-2	2-3	2-3	3-4
						Bemerkung							
13	b)	25	75	0.1	7	Analyse Nr.		TS39	TS40	TS41	TS42	TS43	TS44
						C/O		5.68	6.02	5.95	4.65	6.1	7.04
						C/Sn		111.11	52.63	50	12.2	32.26	32.26
						O/Sn		19.56	8.74	8.4	2.62	5.29	4.58
						Esterpeak(%)		1	1	1	1	1	1
						Bemerkung			weiß				

14	b)	100	75	0.1	7	Analyse Nr		TS27	TS28	TS29	TS30	TS31	TS32
						C/O		2.97	25.64	2.43	2.86	5.08	5.99
						C/Sn		14.93	62.5	11.36	5.65	12.82	17.54
						O/Sn		5.03	2.44	4.68	1.98	2.53	2.93
						Esterpeak(%)		1	0	<1	3	1	1
						Bemerkung			schwarz (braun)				
15	a)	4	75	0.1	7	Analyse Nr		TS45	TS46	TS47	TS49	TS50	TS48
						C/O		5.35	10	9.43	8.33	7.87	7.25
						C/Sn		10.87	71.43	111.11	34.48	30.3	17.24
						O/Sn		2.03	7.14	11.67	4.14	3.85	2.38
						Esterpeak(%)		2-3	1	1	<1	<1	1.9
						Bemerkung		(d.gelb)	(d.gelb)				weiß
16	a)	4	75	>0.1	10	Analyse Nr.	TS04	TS67	TS68	TS69	TS64	TS65	TS66
						C/O	3.17	3.08	4.85	8.93	12.05	12.66	10.31
						C/Sn	6.9	5.99	10.64	55.56	62.5	58.82	37.04
						O/Sn	2.17	1.95	2.19	6.22	5.19	4.65	3.59
						Esterpeak(%)	4	4.7	1	<1	<1	<1	<1
						Bemerkung		d.gelb	h.gelb				
17	a)	25	75	0.1	7	Analyse Nr.	TS05	TS57	TS58	TS59	TS60	TS62	TS63
						C/O	8.33	7.41	10.2	10.2	5.43	5.62	4.65
						C/Sn	38.46	166.67	100	90.91	35.71	45.45	19.23
						O/Sn	4.62	22.5	9.8	8.91	6.57	8.09	4.14
						Esterpeak(%)	<1	1	0.8	1	1-2	1-2	1-2
						Bemerkung		(h.gelb)	(h.gelb)				
18	a)	100	75	0.1	7	Analyse Nr.	TS06	TS51	TS52	TS53	TS54	TS55	TS56
						C/O	8.47	7.14	33.33	3.44	6.41	6.17	4.61
						C/Sn	76.92	45.45	166.66	6.85	34.48	55.56	38.46
						O/Sn	9.08	6.36	5	2	5.38	9	8.35
						Esterpeak(%)	<1	<1	0	1	1	1	1
						Bemerkung		gelb	schwarz	braun			

Trägergas) durch den Einlaß (a) in den Reaktor eingeleitet und durch den Spulenbereich, innerhalb dessen die Energiedichte des Plasmas am größten ist, hindurchgeführt.

b) Das Monomergas wurde vermischt mit einem Argonstrom durch den Einlaß (b) 10 cm stromabwärts der Zone höchster Energiedichte eingeleitet und dort mit einem als Energieüberträger fungierenden Argonstrom, der durch den Spulenbereich geführt wurde, zusammengeführt.

Die Substrate für die ESCA-Untersuchungen wurden aus einem Stück Al-Folie, das den ganzen Substrathalter bedeckte, nach Beendigung der Polymerisation herausgeschnitten. Für die IR- und UV-Spektren wurden KBr-Preßlinge bzw. Quarzscheiben als Substrate verwendet. Die Position der Substrate ist wie oben durch ihre Enfernung vom vorderen Ende der heizbaren Substratauflage (= Position "0") definiert. Proben, die an den Positionen -5 bis -1 (stromaufwärts der Substratauflage) oder 28 bis 32 auf einer Glasscheibe in den Reaktor gelegt wurden, konnten nicht temperiert werden. Ihre Temperatur lag vermutlich im Bereich von 25 bis 35°C.

Zur Ermittlung des Einflusses der Stelle des Monomereinlasses wurde je ein Versuch nach Version a) (Versuch Nr. 15) und b) (Versuch Nr. 10) bei einheitlich 1,3 Pa (0,01 Torr) Partialdruck und ca. 0,1 cm^3/min Zuflußrate des Monomeren, 26,6 Pa (0,2 Torr) Partialdruck und 7 cm^3/min Zuflußrate des Argon, 4 W Leistung, 75°C Substrattemperatur und einer Dauer von 90 Minuten durchgeführt. Abb. 3 gibt die mittels ESCA gefundenen O/C- und Sn/C-Verhältnisse in der erhaltenen Polymerschicht in Abhängigkeit von ihrer Position im Reaktor wieder. Die Zahlenwerte der entsprechenden Analysen sowie Angaben über das Aussehen der Schichten sind in Tabelle I aufgeführt.

Die Elementarverhältnisse wurden aus den Intensitätsverhältnissen der O1s-, Sn3d- und C1s-Peaks bestimmt. Die in der Tabelle angegebenen C/O- und C/Sn-Verhältnisse geben direkt die Anzahl der Kohlenstoffatome pro Heteroatom wieder. Für die Graphiken und den Vergleich mit den entsprechenden Werten, die aus der Peak Synthese des C1s-Peaks gewonnen wurden, ist allerdings die Verwendung der Kehrwerte, also O/C und Sn/C, günstiger, weshalb letztere im Text allgemein verwendet werden.

Die Intensität des Signals der Estergruppe (bei 289,2 eV) wurde abge-

schätzt und entsprechend mit 1 (geschätzter Anteil am Cls-Peak 1%), 1 (2%) usw. bis 6 (6%) bewertet. Auf eine Stelle nach dem Komma angegebene Werte wurden mittels Peak-Synthese bestimmt.
Wenn nicht besonders erwähnt, sind die Filme farblos. Farbbezeichnung in Klammern: Färbung verschwand nach einigen Tagen.

Tabelle II: Peak Synthese (PS) einiger Cls-Signale (s. Text) und Vergleich der resultierenden O/C- und Sn/C-Werte mit den aus dem Intensitätsverhältnis der Elementpeaks gewonnenen

Versuch Nr.		16	15	10	9	Monomer
Analyse Nr.		TS67	TS48	TS14	TS20	
Position		1	32	32	26	
Cls-Signal:	(BE)					
C-Sn	283,6 eV	7,2	5,5	8,4	4	18,5%
CHx-CHx	285	75,9	76,3	74	77,5	75%
C-O	286,6	9,6	11,5	9,2	12,1	0%
C=O, O-C-O	288,2	1,5	2,3	1,9	3,2	0%
O-C=O	289,2	4,7	1,9	4,5	1,9	6,3%
Erhaltgsgrd.		11,9	7,4	12,9	5,9	24,8
Verh. O/C:						
	aus PS:	0,21	0,18	0,2	0,19	0,13
	aus Ols/Cls	0,33	0,14	0,26	0,17	0,13
Verh. Sn/C:						
	aus PS*	0,02-0,07	0,02-0,06	0,03-0,08	0,01-0,04	0,06
	aus Sn3d/Cls	0,17	0,06	0,14	0,06	0,06
Verh. O/Sn:						
	aus PS	8,52-2,84	9,6-3,2	7,14-2,38	14,3-4,78	2
	aus Ols/Sn3d	1,95	2,38	1,815	2,62	2

* Da nicht bekannt ist, wieviele C-Atome an dasselbe Sn-Atom gebunden sind, ist hier der Bereich zwischen errechneten Minimal- (drei C-Atome an dasselbe Sn-Atom gebunden) und Maximalwerten (ein C-Atom pro Sn-Atom) angegeben.

Die Bestimmung des O/C-Verhältnisses aus der Peak Synthese (PS) beruht auf folgenden Annahmen:

- Im Falle des Signals des einfach an Sauerstoff gebundenen Kohlenstoffs (286.6 eV) kommt auf ein C-Atom dieses Peaks genau ein O-Atom, d.h. die chemische Umgebung C-O liegt vorwiegend als C-OH, eventuell auch als C-O-O-C, C(=O)-C oder C-O-C vor.

- Der zweifach an Sauerstoff gebundene Kohlenstoff (288,2 eV) liegt überwiegend in Form von C=O-Gruppen vor und nur zu einem vernachlässigbaren Teil in der Umgebung O-C-O vor, d.h. ein C-Atom entspricht wieder einem O-Atom.

- Kohlenstoffatome mit drei Bindungen an Sauerstoffatome (289,2eV) liegen in Form der Funktion CO-O-Sn, nicht aber OC-O-CO vor. Einem C-Atom entsprechen also zwei O-Atome.

Die errechneten Werte sollten deshalb nicht überinterpretiert werden. Sie geben aber immerhin die Tendenz wieder.
Leider unterscheiden sich die Verschiebungen der in Frage kommenden Zinnsignale zu wenig, als daß die chemische Umgebung des Zinns im Polymeren durch Peak Synthese in vergleichbarer Weise aufgeschlüsselt werden könnte.

Der Vergleich der O/C- und Sn/C-Verhältnisse in den Polymerschichten nach Version a) und b) zeigt, daß bei Einleitung des Monomeren stromabwärts der Spule fast durchgehend Polymere mit deutlich höheren Sn- und O-Gehalten gefunden werden, die zudem fast immer höher liegen als im Monomeren. Die nach Version a) erhaltenen Schichten weisen dagegen fast überall Sn- und O-Gehalte gleich oder unter dem Wert des Monomeren auf. In Polymeren, die an Position 1 cm, d.h. stromaufwärts der Spule abgeschieden wurden, wurde der jeweils umgekehrte Fall gefunden.

Interpretation

Es fällt auf, daß die Kurven des O- und des Sn-Gehalts für jedes Experiment jeweils parallel verlaufen, was bedeutet, daß die Anteile von Zinn und Sauerstoff im Polymeren offenbar gekoppelt sind. Dies könnte beispielsweise durch das Strukturelement Sn-O-CO geschehen, das entweder erhalten bleibt oder en bloc verloren geht. Die Tatsache, daß das O/Sn-Verhältnis in einigen Fällen und unterschiedlich stark vom theoretischen

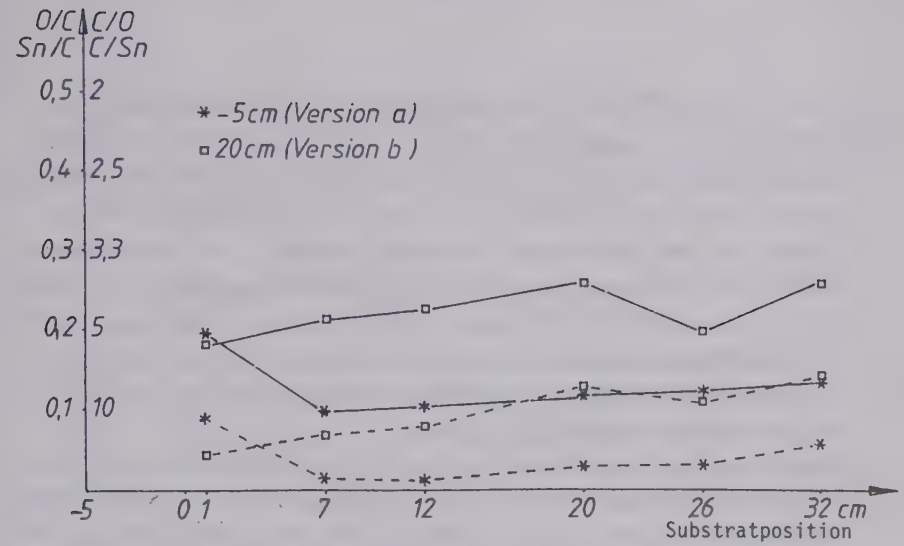


Abb. 3: Einfluß der Stelle des Einlasses von Tri-n-butylzinnmethacrylat auf den O- und Sn-Gehalt der Polymerschichten in Abhängigkeit ihrer Position im Reaktor (s. Text).*: Versuchsversion a); □ :Versuchsversion b). Die durchgezogenen Kurven stehen für die O/C-Werte, die gestrichelten für die Sn/C-Werte. Auf der Ordinate sind die O/C- und Sn/C-Verhältnisse linear aufgetragen (linke Skala). Die Kehrwerte hierzu bilden die rechte Skala.

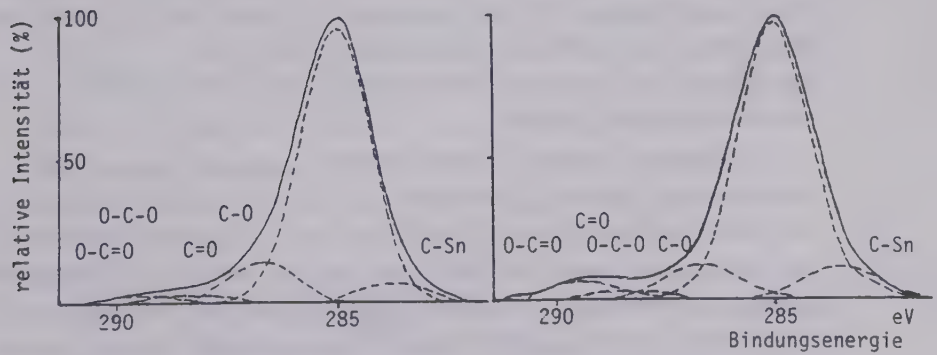


Abb. 4: C1s-Signale der nach Versuchsversion a (Versuch 15, linke Abb.) und nach Version b (Versuch 10, rechte Abb.) an Position 32 cm erhaltenen Polymeren (4 W, 75 °C, 0.1 cm³/min, Monomer, 7 cm³/min Argon).

Wert 2 abweicht, kann mit nachträglicher Oxidation des Polymeren an der Luft erklärt werden (207, 212, vgl. auch Abschnitt 2.2.). Hierfür werden in der Literatur allgemein Radikalstellen in den Plasmapolymeren verantwortlich gemacht (109), deren Dichte von der Energiedichte des Plasmas und damit der Position im Reaktor abhängig ist. Diese Radikalstellen existieren auch nach Abschalten der Entladung weiter und können mit dem Sauerstoff der Luft kombinieren. Ihre Dichte nimmt exponentiell mit der Zeit auf einige Prozente nach Wochen oder Monaten ab (43). Die Entfärbung der anfangs gelben Schichten deutet darauf hin, daß Radikale für die Färbung verantwortlich waren.
Der niedrige Kohlenstoffgehalt der nach Methode b) in Versuch 10 erhaltenen Schicht kann grundsätzlich entweder als Verlust von durchschnittlich 8 C-Atomen, z.B. 2 Butylgruppen, pro Monomerbaustein oder aber als das Vorliegen einer fein verteilten SnO_2-Phase in der Polymer-Schicht interpretiert werden.
Das Zinndioxid könnte entweder durch vollständigen Kohlenwasserstoffverlust des Monomeren unter der Einwirkung des Plasmas oder durch nachträgliche Oxidation des Polymeren an der Luft unter Bruch von Sn-C-Bindungen, wie von Holzinger und Tiller gefunden (213), entstanden sein. Die Tatsache, daß bei der Peak Synthese des C1s-Signals signifikant niedrigere C-Sn- und C-O-Bindungsanteile gefunden werden, als es die aus dem Intensitätsverhältnis der C1s-, O1s- und Sn3d-Signale zueinander ermittelten Elementarverhältnisse erwarten lassen (Tab. II), macht das Vorliegen von Zinnoxid in der Schicht wahrscheinlich.
Der unterschiedliche Verlauf der Kurven in Abb. 3 kann qualitativ folgendermaßen erklärt werden:

- Bei Versuchsversion a) wird das Monomere durch den Einlaß a (Abb. 2) in den Reaktor geführt und verliert bereits vor der Spule, also unter relativ milden Bedingungen, Alkylgruppen. Vor der Spule wird die Schicht vor allem aus Sn- und O-reichen Fragmenten und unzerstörten Monomermolekülen (durch Reaktion der C=C-Doppelbindung) gebildet, während die Alkylfragmente bevorzugt im Bereich der Spule, also bei höherer Energiedichte polymerisieren.
- Auch bei Version b) verliert das Monomere kurz nach dem Einlaß Alkylgruppen und bildet in diesem Bereich analog zu oben eine zinn- und sauerstoffreiche Schicht. Unter den stromaufwärts diffundierenden Teil-

chen gewinnen die Alkylfragmente mit wachsender Nähe zur Spule in der Schichtbildung an Bedeutung. Offenbar benötigen sie nach der Abspaltung noch weitere Energiezufuhr zur Polymerisation, denn erst nach Durchqueren der Spule dominieren sie den Schichtaufbau.

2.1.2. Einfluß des als Trägergas verwendeten Argon

Zur Ermittlung des Effekts von dem Monomeren beigemischten Argon auf die chemischen Eigenschaften der Polymerschichten wurde ein Versuch ohne das ansonsten als Trägergas verwendete Argon bei einem Druck von 1,3 Pa (0,01 Torr), dem Partialdruck des Tri-n-butylzinnmethacrylats, aber sonst gleichen Bedingungen wie Versuch 10 durchgeführt (Versuch 9). Die mit ESCA bestimmten O/C- und Sn/C-Werte (s. Tab. I) sind in Abb. 5 in Abhängigkeit von der Substratposition im Reaktor aufgetragen und den entsprechenden Werten aus Versuch 10 gegenübergestellt.
Die Kurven der ohne Argonzusatz erhaltenen O/C- und Sn/C-Werte verlaufen weitgehend parallel mit den entsprechenden, unter Argonzusatz erhaltenen, sind jedoch zu niedrigeren Sauerstoff- und Zinngehalten verschoben. An Position 26 wurde ohne Argon-Zusatz ein dem Monomeren sehr nahe kommender Sn/C- und O/C-Wert gefunden. Die Peak Synthese des C1s-Signals (s. Tab. II und Abb. 6a) zeigt jedoch, daß der Anteil von Sn-C-Bindungen sowie Estergruppen im Polymeren gering ist und der Erhaltungsgrad nur 5,9 (gegenüber 12,9 bei Argonzusatz) beträgt. Die qualitative Betrachtung der C1s-Peaks an den Positionen 20 und 32 führt zum gleichen Resultat, während die C1s-Signale an den Positionen 1, 7 und 12, also stromaufwärts des Monomereinlasses, allenfalls sehr geringe Anteile von Estergruppen und Sn-C-Bindungen erkennen lassen (s. Abb. 6b).

Interpretation:

Auch hier zeigt der streng parallele Verlauf der Kurve für O/C und der für Sn/C, daß der Gehalt von Sauerstoff und Zinn aneinander gekoppelt ist. Offensichtlich begünstigt die Verwendung von Argon als Trägergas die Erhaltung der Struktur des Monomeren. Dies kann mit einem Verdünnungseffekt erklärt werden: das Argon nimmt mehr Energie aus dem Plasma auf, als es an das Tri-n-butylzinnmethacrylat wieder abgibt. Hierdurch wird die Energieaufnahme des Monomeren herabgesetzt und die Fragmentierung verringert.

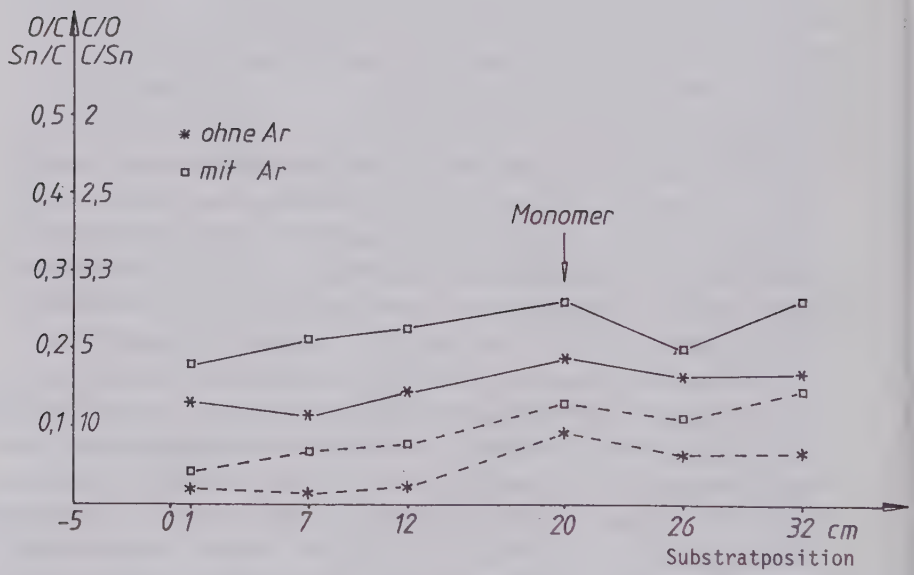


Abb. 5: Einfluß des Argonzusatzes auf die Polymerschicht in Abhängigkeit ihrer Position im Reaktor (4 W, 75 °C Substrattemperatur, 0.1 cm³/min Monomer, Version b), Monomereinlaß an Position 20).*: Ohne Ar-Zusatz (Versuch 9). □ : Mit 7 cm³/min Ar-Zusatz (Versuch 10). Die durchgezogenen Kurven gelten für die O/C- Werte, die gestrichelten für die Sn/C-Werte.

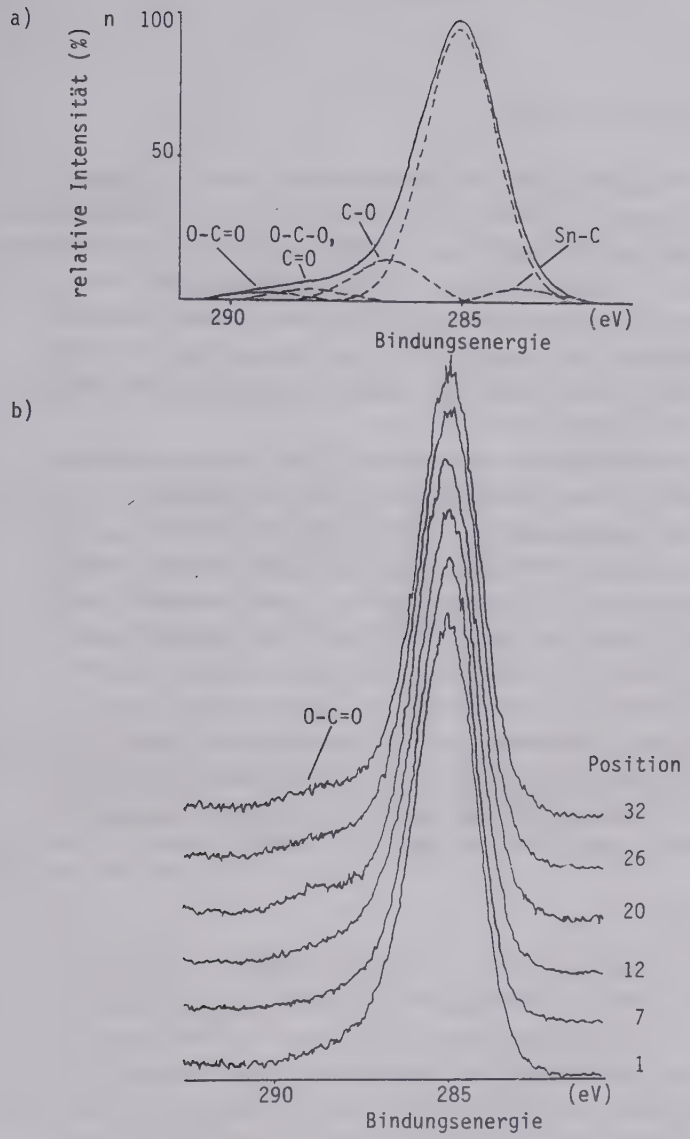


Abb. 6: ESCA-Analysen an den ohne Argon erhaltenen Polymeren (Versuch 9).
a) Peak Synthese des C1s-Signals an Position 26
b) C1s-Signale in Abhängigkeit von der Position

2.1.3. Einfluß der Gaszuflußrate

Es wurde ein Versuch (Nr. 16) mit erhöhter Gaszuflußrate, ansonsten aber analog zu Versuch 15 (Version a), 1,3 Pa (0,01 Torr) Tributylzinnmethacrylat, 26,6 Pa (0,2 Torr) Argon, 4 W Leistung, 75°C Substrattemperatur, Dauer: 90 min), durchgeführt. Hierzu wurde zusätzlich zu der sonst verwendeten Drehschieberpumpe eine Öldiffusionspumpe verwendet und die Durchflußrate des Gasgemischs um ca. 50% von 7 auf 10 cm^3/min gesteigert. Die mit ESCA gefundenen Elementarverhältnisse sind in Tab. I bzw. Abb. 7 wiedergegeben.
Bei höherer Zuflußrate wurden im vorderen Teil des Reaktors Polymere mit etwa doppelt so hohem Sauerstoff- und Zinnanteil gefunden. Es fällt auf, daß die bei 10 cm^3/min erhaltenen O/C- und Sn/C-Kurven jeweils die gleiche Form haben wie die bei 7 cm^3 gefundenen, diesen gegenüber jedoch um 5 cm auf der Abszisse nach rechts, 5 cm stromabwärts entlang der Reaktorachse verschoben sind. Weiter zeigt sich, daß die Kurven des O- und Sn-Gehalts für jeden der beiden Versuche wieder parallel verlaufen. Ein Vergleich der C1s-Peaks der Polymeren nach Versuch 15 und 16 an Position 1 zeigt bei niedriger Zuflußrate ein gerade erkennbares, bei höherer Zuflußrate dagegen ein ausgeprägtes Signal der Estergruppe. Die Peak Synthese des letzteren (s. Tab. II) ergab einen relativ hohen Erhaltungsgrad von 11,9.

Interpretation:

Diese Befunde können ebenfalls damit erklärt werden, daß ein Teil der Monomermoleküle schon vor Durchqueren der Spulenzone Alkylgruppen verliert, wobei die Alkylfragmente großenteils erst nach Passieren der Zone hoher Energiedichte zum Schichtaufbau beitragen, während die Sn- und O-haltigen Reste bereits davor eine Schicht bilden. Die Parallelverschiebung der Kurven entlang der Reaktorachse erklärt sich aus der größeren Strömungsgeschwindigkeit, aufgrund derer die Sn- und O-haltigen Fragmente im Mittel eine größere Strecke in Strömungsrichtung zurücklegen, bevor sie sich niederschlagen.

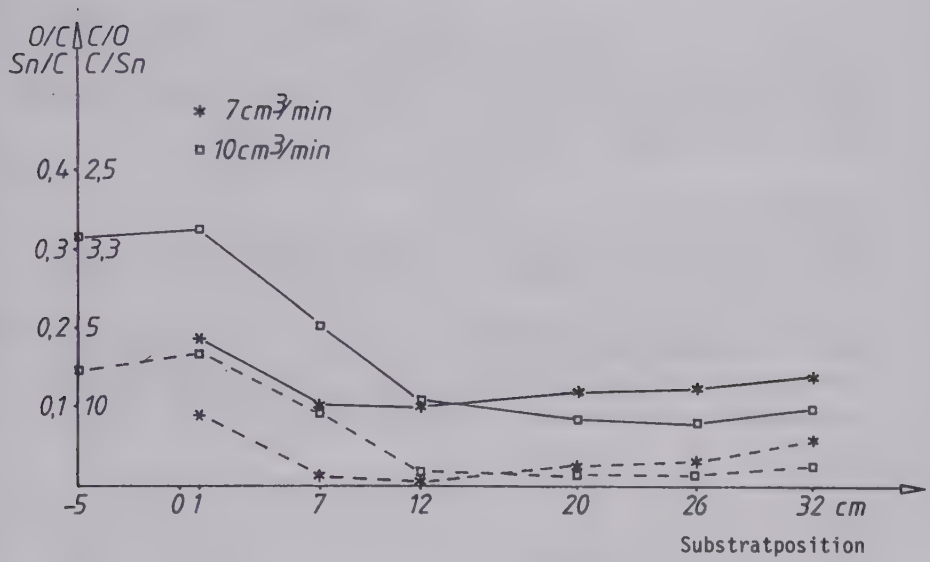


Abb. 7: Auswirkung der Gaszuflußrate auf die Zusammensetzung der Polymerschicht in Abhängigkeit von der Position im Reaktor (4 W, 75 °C, Versuchsversion a, Monomereinlaß am vorderen Ende des Reaktors).*: 7 cm³/min Ar (Versuch 15), □ : 10 cm³/min Ar (Versuch 16). Die durchgezogenen Kurven kennzeichnen die O/C-Werte, die gestrichelten die Sn/C-Werte.

2.1.4. Einfluß der Leistung

Bei einheitlich 1,3 Pa (0,01 Torr) und 0,1 cm^3/min Tri-n-butylzinnmethacrylat, 26,6 Pa (0,2 Torr) und 7 cm^3/min Argon, 75°C Substrattemperatur und 90 min Polymerisationsdauer wurde je eine Versuchsreihe nach Version a) und b) mit Leistungen von 4, 25 und 100 W durchgeführt.

2.1.4.1. Version a) (s. Tab. I, Abb. 8)
Bei 4 W Leistung wurde an Position 1 ein signifikant höherer Zinn- und Sauerstoffgehalt als im Monomeren gefunden. Der C1s-Peak des Polymeren an dieser Stelle zeigt ein schwaches Signal der Estergruppe. Die O/C- und Sn/C-Werte durchlaufen ein Minimum an Position 7 und steigen dann stromabwärts entlang der Reaktorachse langsam wieder fast auf die Werte im Monomeren an. Im C1s-Peak wird jedoch an keiner Stelle ein signifikantes Signal der Estergruppe gefunden.
Bei einer Leistung von 25 W wurden nur niedrige Sn/C-Verhältnisse zwischen 0,1 und 0,5 mit einem Minimum zwischen Position 1 und 7 gefunden. Die O/C-Werte zeigen die gleiche Tendenz mit Werten zwischen 0,1 und 0,22. Bei keinem der C1s-Peaks war ein Signal der Estergruppe evident.
Bei 100 W wurde im Spulenbereich an Position 7 eine rußartige Schicht mit sehr niedrigem Sauerstoff- und Zinngehalt gefunden. Das C1s-Signal (Abb. 10) zeigt hier durch seine typische Form Plasmonenübergänge und damit ein hochkonjugiertes System von C-C-Doppelbindungen an. Offensichtlich besteht die Schicht an dieser Stelle hauptsächlich aus Graphit. Dies wird bestätigt durch das von D.R. Hutton berichtete C1s-Signal von Graphit (214), das mit dem gefundenen identisch ist. An Position 12 wurde eine mattweiße Schicht mit recht hohem Zinn- und Sauerstoffanteil und einem O/Sn-Verhältnis von genau 2 gefunden. Das C1s-Signal zeigt hier jedoch einen geringen Oxidationsgrad des Kohlenstoffs und, wie auch an den anderen Positionen, keinerlei Evidenz für das Vorhandensein von Estergruppen. Offensichtlich liegt hier neben dem Polymeren eine Zinndioxid-Phase vor.

Interpretation:

Bei 4 W erfolgt die Schichtbildung vermutlich einerseits über (konventionelle) Polymerisation von Monomermolekülen über die C=C-Doppelbin-

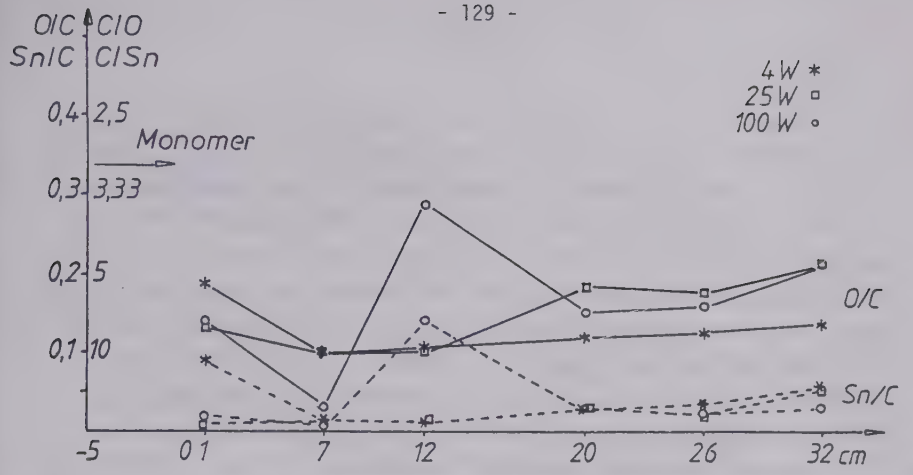


Abb. 8: Einfluß der Leistung auf die Zusammensetzung der Polymeren in Abhängigkeit von der Position im Reaktor.*: 4 W (Versuch 15). □: 25 W (Versuch 17). ○:100 W (Versuch 18). Die durchgezogenen Kurven stehen für die O/C-Werte, die gestrichelten für die Sn/C-Werte. Monomereinlaß am vorderen Ende des Reaktors (Version a).

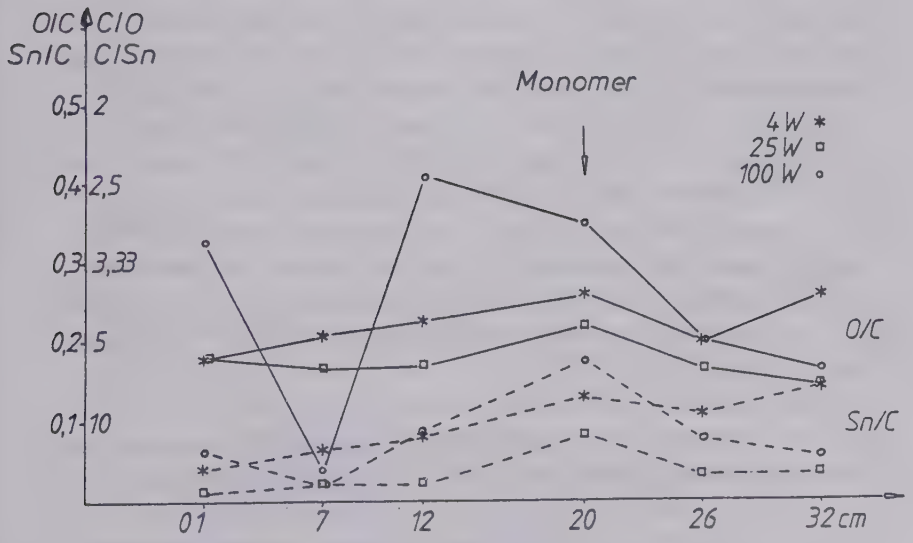


Abb. 9: Einfluß der Leistung auf die Zusammensetzung der Polymeren in Abhängigkeit von der Position im Reaktor.*: 4 W (Versuch Nr. 1-0). □ : 25 W (Versuch 13). ○:100 W (Versuch 1). Monomereinlaß an Position 20 cm (Version b).

dung, andererseits über Fragmentierungs- und Rekombinationsprozesse (s. 2.1.1.). Bei 25 W gewinnt, wie zu erwarten, die Fragmentierung an Bedeutung. Das Strukturelement -Sn-O-CO- wird unter diesen Bedingungen weitgehend zerstört: Die O/Sn-Verhältnisse liegen großenteils weit von 2 entfernt (s. Tab. I), ein Signal der Estergruppe wurde nicht mehr gefunden. Vermutlich trägt auch die nachträgliche Oxidation an der Luft zu den hohen O/C- und O/Sn-Verhältnissen bei. Bei 100 W werden Sauerstoff und Zinn praktisch vollständig aus dem Monomeren bzw. dem Polymeren abgespalten. Unter hoher Energiedichte (im Spulenbereich) wird eine fast reine Kohlenwasserstoffschicht abgeschieden. Die Sn- und O-reichen Fragmente bilden eine SnO_2-Phase, die vor allem stromabwärts der Spulenzone in das Polymere eingelagert wird.

2.1.4.2. Version b) (s. Tab. I und Abb. 9)

Bei 4 W zeigen sowohl die Kurve des Sauerstoff- als auch die des Zinngehalts im Bereich des Monomereinlasses (Position 20) ein Maximum. Das O/C- und das Sn/C-Verhältnis haben an dieser Stelle einen doppelt so hohen Wert wie im Monomeren, das Verhältnis O/Sn beträgt genau 2. Die IR-Spektren der Polymeren an Position 26 und 32 zeigen qualitativ gute Übereinstimmung mit dem Spektrum des konventionellen Polymerisats (s. Abb. 13). Die Peak Synthese des Polymeren an Position 32 ergibt, daß die Anzahl der Estergruppen zu 2/3 und die der Sn-C-Bindungen etwa zur Hälfte erhalten geblieben war (Erhaltungsgrad: 12,9).

Bei 25 W zeigen die (wieder parallel verlaufenden) Kurven die gleiche Tendenz, jedoch bei niedrigeren O/C- und Sn/C-Werten. Das Verhältnis O/Sn variiert von 2,6 (Position 20) bis 19,6 (Position 1). Die C1s-Signale der Polymere zeigen an keiner Position einen signifikanten Ester--Peak.

Bei 100 W wurden mit ESCA bei Position 12 ein maximaler O/C-Wert von 0,41 und an Position 20 ein maximaler Sn/C-Wert von 0,18 gefunden. Die Form der Kurven legt nahe, daß beide Kurven ein Maximum mit noch höheren Werten etwa an Position 16 aufweisen. In diesem Falle verlaufen die Kurven nicht parallel, zeigen jedoch die gleiche Tendenz. Innerhalb der Spule, an Position 7, erreichen der Sauerstoff- und der Zinngehalt ein Minimum. Das mattschwarze Aussehen der Schicht unterstreicht, daß

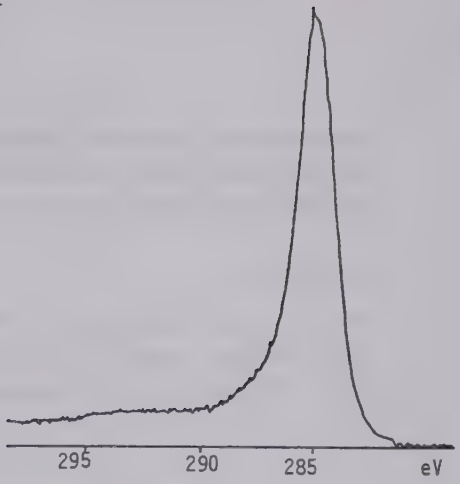


Abb. 10: C1s-Signal der Ar-Schicht an Position 7 cm (Versuch 18) bei 100 W, Versuchsversion b. Die Signalform entspricht der an Graphit gefundenen (214).

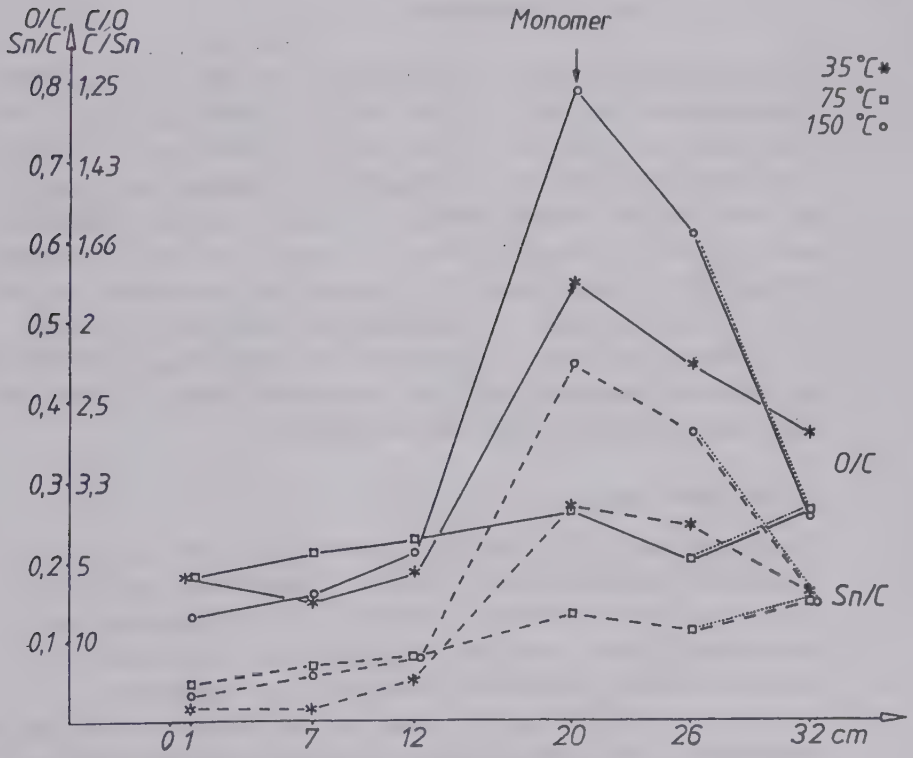


Abb. 11: Auswirkung der Substrattemperatur auf die Zusammensetzung der Schicht (bestimmt mit ESCA) in Abhängigkeit von der Position. *: 35 °C (Versuch 11), □: 75 °C (Versuch 10), ○ : 150 °C (Versuch 12). Man beachte, daß die Temperatur aller Substrate an Position 32 einheitlich bei ca. 35 °C lag. Durchgezogene Kurven: O/C, gestrichelte Kurven: Sn/C.

die Schicht offenbar größtenteils aus Graphit besteht. Das C1s-Signal der Schicht an Position 20 zeigt einen signifikanten Anteil von Estergruppen, die Signale der übrigen Schichten jedoch nicht.

Interpretation:

Der Verlauf der Kurven kann qualitativ mit den schon ausgeführten Vorgängen erklärt werden. Unklar bleibt jedoch, warum an Position 20 bei 100 W ein Estersignal gefunden wurde, bei 25 W jedoch nicht.

2.1.5. Einfluß der Substrattemperatur

Zur Ermittlung des Effekts der Substrattemperatur wurden Versuche mit Substrattemperaturen von 35, 75 und 150°C bei einheitlich 1,3 Pa (0,01 Torr) und 0,1 cm^3/min Monomer, 26,6 Pa (0,2 Torr) und 7 cm^3/min Argon nach Versuchsversion b) durchgeführt. Die Versuchsdauer betrug bei allen Versuchen 90 min. Um einen Aufheizeffekt an den Proben durch das Plasma minimal zu halten, wurden die Versuche bei einer geringen Leistung von 4 W durchgeführt. Die Ergebnisse der Untersuchung mit ESCA sind in Tabelle I und Abb. 11 wiedergegeben. In Abb. 12 bis 14 sind die IR-Spektren der jeweils an Position 7, 20 (bzw. 25) und 32 erhaltenen Polymeren gegenübergestellt. Die UV-Spektren einiger, ausgewählter Polymerschichten sind in Abb. 15 wiedergegeben.

a) ESCA-Untersuchungen:

Alle Kurven weisen bei Position 20 ein Maximum auf. Bei Substrattemperaturen von 35 bzw. 150°C wurden hier gegenüber dem Versuch bei 75°C sowohl sehr hohe O-Gehalte (0,55 bzw. 0,79) als auch sehr hohe Sn-Gehalte (0,27 bzw. 0,45) bei O/Sn-Verhältnissen von 2,0 bzw. 1,8 erreicht. Die Peak Synthese der C1s-Signale dieser Schichten (s. Tab. III) enthüllt, daß im Polymer, d.h. an Kohlenstoff weit weniger Sauerstoff und Zinn gebunden ist, als nach dem Intensitätsverhältnis der O1s- und C1s bzw. Sn3d- und C1s-Signale zu erwarten ist. Dies bedeutet, daß in den Schichten neben dem Polymeren auch ein hoher Anteil an Zinnoxid, wahrscheinlich SnO_2 vorhanden ist. Die bei 150°C an Position 20 abgeschiedene Schicht wies eine dem SnO_2 vergleichbare Leit-

Tabelle III: Peak Synthese der Cls-Signale von an Position 20 abgeschiedenen Polymeren und Vergleich der erhaltenen O/C- und Sn/C-Werte mit den aus dem Intensitätsverhältnis der Elementarpeaks gewonnenen.

Versuch Nr.		11	10	12
Temperatur		35	75	150°C
Position		20	20	20
Analyse Nr.		TS36	TS13	TS24
Cls-Signal:				
C-Sn	283,6 eV	5,4		2,2%
CHx-CHx	285	80,4		85,3%
C-O	286,6	4,6		4,5%
C=O, O-C-O	288,2	2,9		2,7%
O=C-O	289,2	5,8		4,4%
Erhaltgsgrd.		11,2		6,6
Verh. O/C:				
	aus PS	0,19		0,16
	aus Ols/Cls	0,55	0,26	0,79
Verh. Sn/C:				
	aus PS	0,02-0,05		0,01-0,02
	aus Sn3d/Cls	0,27	0,13	0,45
Verh. O/Sn:				
	aus PS	10,62-3,54		16,0-8
	aus Ols/Sn3d	2,03	2	1,77
Leitfähigkeit		< Messber.	< Messber.	1 bis 10S

fähigkeit auf. Interessanterweise zeigen die Cls-Peaks dieser Schichten, daß die Estergruppe in den Polymeren fast ganz bzw. zu 2/3 erhalten geblieben ist.

b) IR-Spektren:

In Abb. 13 sind die Spektren der monomeren Verbindung und eines konventionell (thermisch) hergestellten Polymeren zusammen mit den mittels Plasma an Position 20 erhaltenen Polymeren abgebildet.
Im monomeren Tri-n-butylzinnmethacrylat erscheint die Bande der C=O-Valenzschwingung aufgespalten in zwei Komponenten (1654 und 1617 cm^{-1}). Die Aufspaltung ist wahrscheinlich auf Assoziatbildung der Estergruppen, wie sie an Zinncarboxylaten üblicherweise beobachtet wird (215-220) zurückzuführen. Die Banden sind außerdem gegenüber der C=O-Valenzschwingungsbande des Methylmethacrylats bei 1730 cm^{-1} langwellig verschoben, was auf das schwere Metallatom zurückgeführt werden kann (215). Im Spektrum des thermischem Polymeren sind die Banden der C=O-Valenzschwingung, vermutlich aufgrund der Wechselwirkung im Festkörper (219), weiter zu niedrigeren Frequenzen verschoben (1638 und 1547 cm^{-1}).
Die Spektren der bei 35 und 75°C an Position 20 abgeschiedenen Plasma-Polymerschichten sind denen des konventionellen Polymeren sehr ähnlich. Bei 150°C Substrattemperatur erscheint das Spektrum unterhalb von 1400 cm^{-1} nur noch schlecht aufgelöst. Dies ist möglicherweise auf eine rigidere Polymermatrix zurückzuführen. Die Intensität der C=O-Valenzschwingungsbande hat erheblich abgenommen. Unterhalb 800 cm^{-1} setzt starke Absorption ein, bei 600 cm^{-1} geht die Transmission gegen Null.
Der Vergleich der (gleich oft akkumulierten) IR-Spektren der an Position 7 abgeschiedenen Polymeren (Abb. 12) zeigt, daß die bei 75°C hergestellte Schicht am wenigsten absorbiert, die Abscheidungsrate bei dieser Temperatur also geringer sein muß. In allen Spektren der an Position 7 erhaltenen Polymeren erscheint die Bande der C=O-Valenzschwingung bei ca. 1700 cm^{-1} (mit Schulter bei 1650 Cm^{-1}). Die im Bereich von 1450-1200 cm^{-1} zu erwartende, evtl. aufgespaltene Streckschwingungsbande der C-O-Einfachbindung von Zinncarboxylaten (216, 219, 220, 221) fehlt. Hieraus kann geschlossen werden, daß in diesen Polymeren das Strukturelement Sn-O-CO nicht mehr vorliegt. Bei 150°C ist die C=O-Valenzschwin-

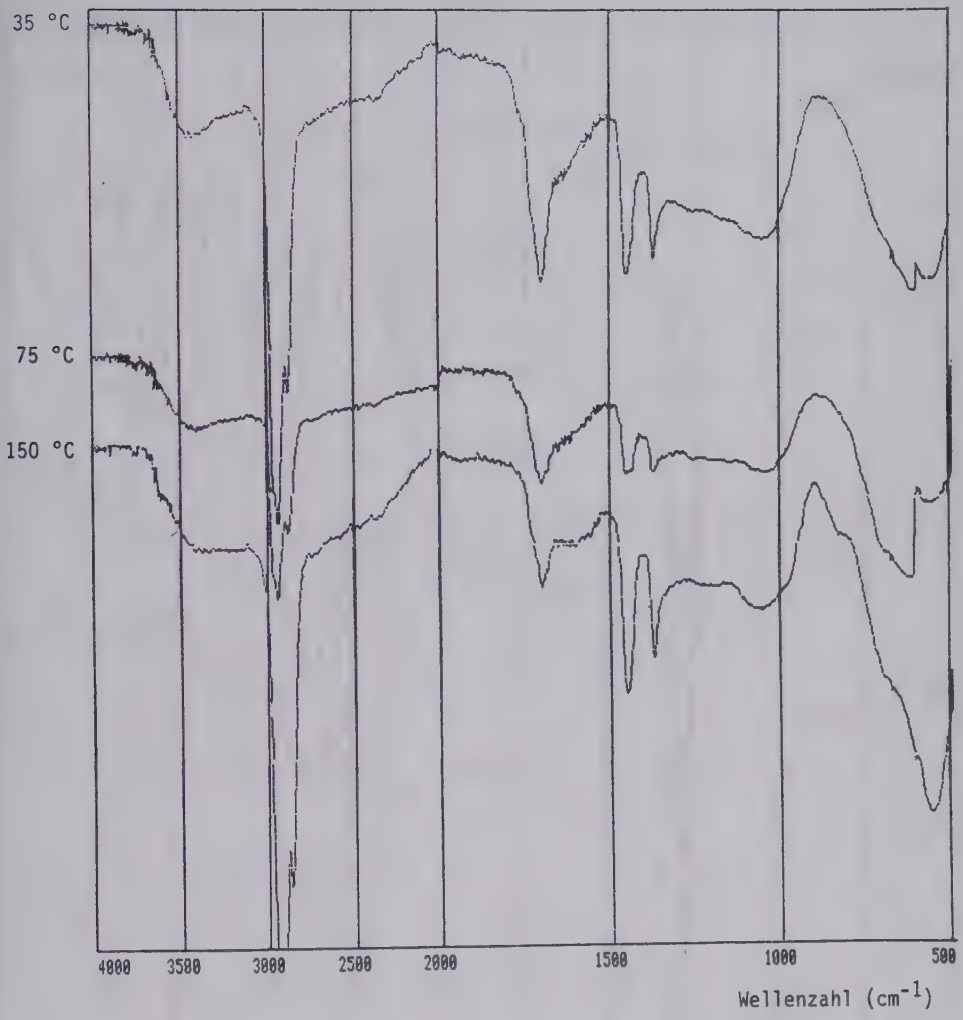


Abb. 12: IR Spektren von an Position 7 bei unterschiedlichen Substrattemperaturen gefundenen Polymerschichten (s. Text).

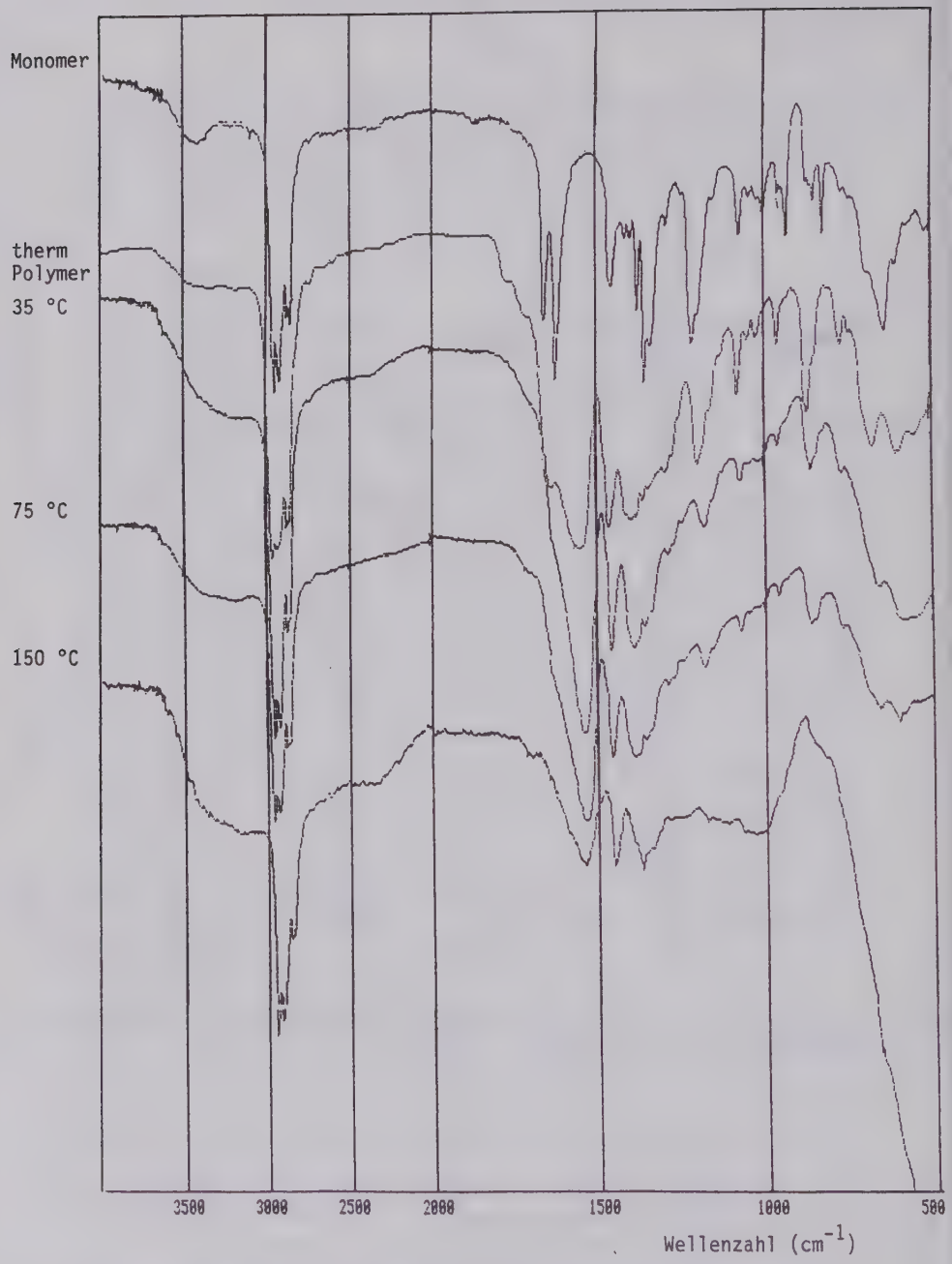


Abb. 13: IR-Spektren von an Position 20 bei verschiedenen Substrattemperaturen abgeschiedenen Plasmapolymeren (s. Text), verglichen mit den Spektren des Monomeren und des thermischen Polymeren.

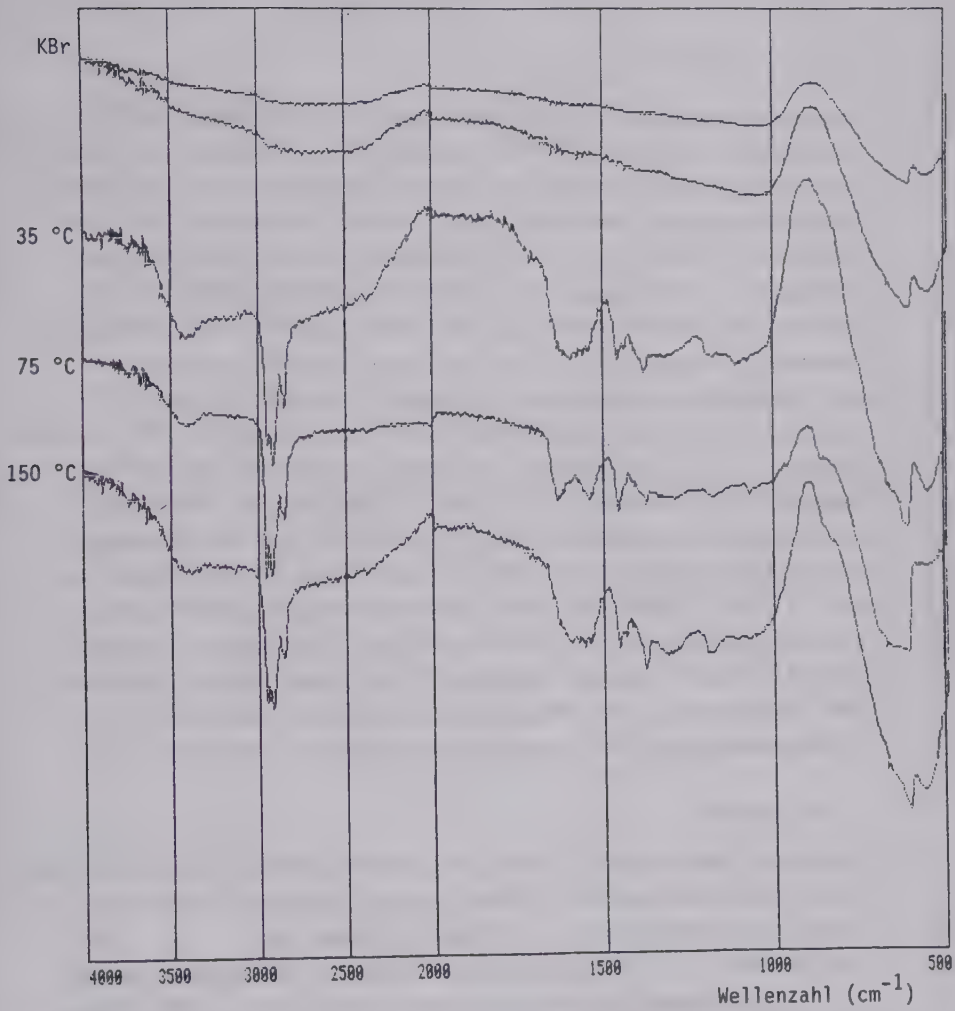


Abb. 14: IR-Spektren von an Position 32 bei unterschiedlichen Temperaturen der Substratauflage erhaltenen Plasmapolymeren. Die Temperatur der Substrate selbst lag einheitlich bei ca. 35 °C (vgl. Abb. 2).

Ganz oben: Spektren der verwendeten KBr-Preßlinge

gungsbande im Verhältnis zu den Banden der C-H-Schwingungen um 2900 sowie 1453 und 1374 cm^{-1} deutlich weniger intensiv als bei niedrigeren Substrattemperaturen. Demzufolge sollte die Polymerschicht ein signifikant geringeres O/C-Verhältnis aufweisen. Dies widerspricht jedoch den ESCA-Daten. Offenbar ist ein Teil des Sauerstoffs nicht in Form von C=O-Gruppen, sondern vermutlich in Form von Zinnoxid gebunden. Die Schulter bei 1650 cm^{-1} nimmt mit der Substrattemperatur zu. Letzteres könnte eine Aufspaltung der C=O-Bande, aber auch die Bande einer mit der Carbonylgruppe konjugierten C=C-Doppelbindung darstellen.
An Position 32, hinter dem Substrathalter, wurden einander sehr ähnliche Spektren (s. Abb. 14) gefunden, was angesichts der gleichen Substrattemperatur von vermutlich ca. 25-35°C zu erwarten war. Allerdings ist die breite Bande bei 1600 cm^{-1} im Falle von 75°C (am Substrathalter) in zwei Banden (1636 und 1557 cm^{-1}) aufgespalten. Die Unstetigkeit bei 600 cm^{-1} ist ein vermutlich durch den Gitterwechsel im Gerät entstandenes Artefakt. Leider lassen sich die Absorptionen unterhalb 800 cm^{-1} schwerlich deuten, da das verwendete KBr in diesem Bereich selbst markant absorbiert (s. Abb. 14). Unglücklicherweise treten die Sn-C-Schwingungen gerade hier, zwischen 600 und 500 cm^{-1}, auf (221).

c) UV-Spektren:

Die beiden Spektren der bei 150°C hergestellten Filme (Pos. 7 und 20 cm) sind gleich, wenn man davon absieht, daß die Extinktion aufgrund der höheren Abscheiderate an Pos. 20 deutlich größer ist.
Vergleicht man die UV-Spektren der bei 35°C und 150°C jeweils an Pos. 20 cm abgeschiedenen Polymerfilme, so stellt man fest, daß die Abscheiderate im Gegensatz zu den Ergebnissen von Kap. II bei der höheren Temperatur weitaus größer ist.
Die bei beiden Temperaturen erhaltenen Schichten sind im sichtbaren Bereich transparent, das Spektrum des an Pos. 20 cm bei 35°C hergestellten Polymeren weist jedoch zur Bande bei 200 nm noch eine weitere bei 270 nm auf.

Interpretation:

Die mit steigender Substrattemperatur abnehmende Auflösung der IR-Spektren zeigt, daß die Atome zunehmend weniger frei schwingen können, die

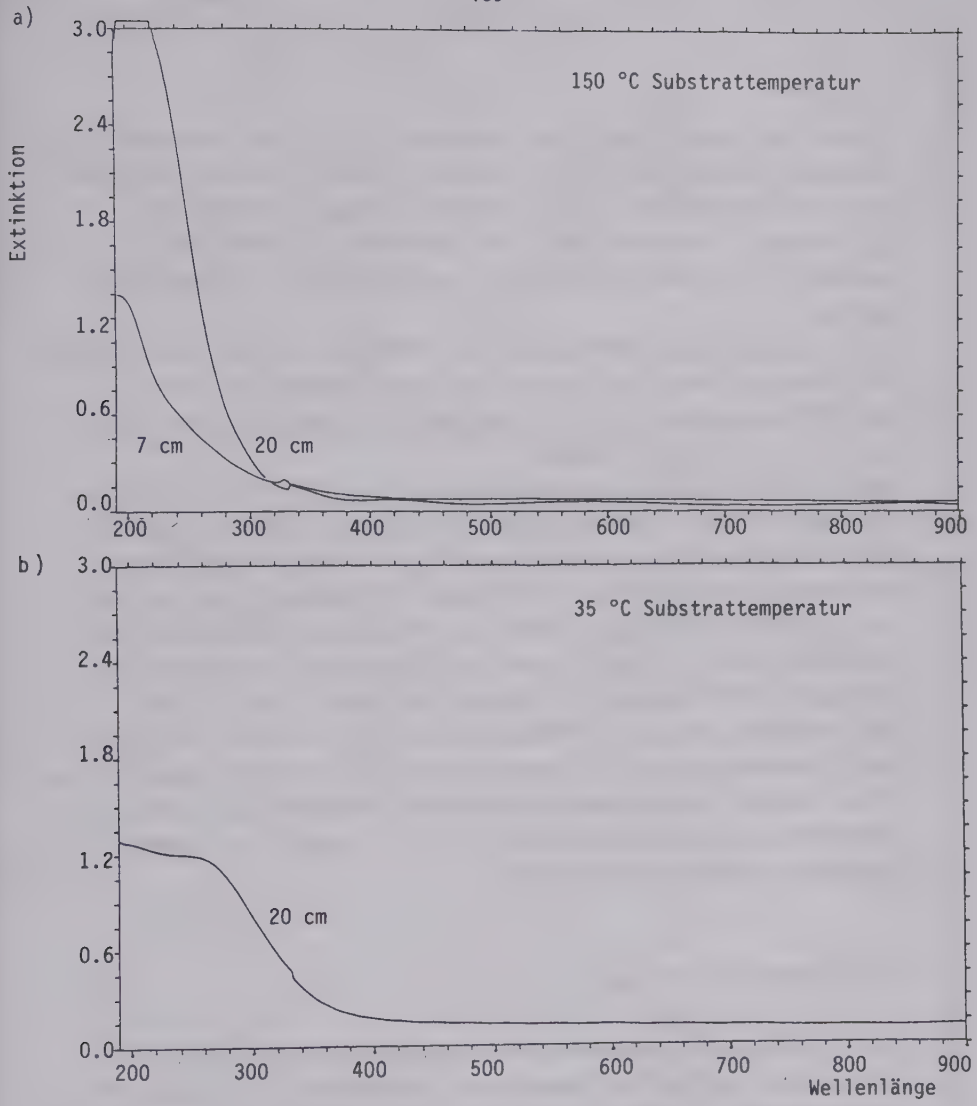


Abb. 15: UV/VIS-Spektren der Plasmapolymeren bei 150 °C (a) und 35 °C (b) Substrattemperatur

Schicht also immer rigider wird. Dies deutet auf mit der Temperatur steigenden Vernetzungsgrad hin. Offenbar beruht die Schichtbildung auf zwei unterschiedlichen, von der Temperatur abhängigen Prozessen:
1) Kondensation von Molekülen an der Oberfläche und anschließende Verknüpfung zu einer (möglicherweise mit Monomermolekülen aufgequollenen) Schicht.
2) Zersetzung von aus der Gasphase auftreffenden Molekülen an der heißen Oberfläche und Rekombination eines Teils der Fragmente zur Schicht.
Bei 75°C sind offenbar beide Prozesse wenig wirksam, so daß die Schichtdicke hier ein Minimum aufweist.
Die bei 150°C erhaltenen Ergebnisse können dadurch erklärt werden, daß die über das heiße Substrat zusätzlich zugeführte Energie das Ausmaß der Fragmentierung des Tributylzinnmethacrylats stark erhöht. Durch die hohe Substrattemperatur wird offenbar die Schichtbildung über Sn- und O-reiche Fragmente sehr begünstigt, der Anteil kohlenstoffreicher Fragmente jedoch stark verringert. Die Abscheiderate ist deshalb, im Gegensatz zur Plasmapolymerisation von Acrylnitril (Kap. II) hoch.
Das IR-Spektrum weist darauf hin, daß bei 35°C an Position 20 ein dem konventionellen ähnliches Polymer erhalten wurde. Den ESCA-Daten zufolge liegt in dieser Schicht neben dem Polymeren jedoch auch SnO_2 vor. Dieses absorbiert jedoch unterhalb 700 cm^{-1} (222) und wird im vorliegenden IR-Spektrum deshalb nicht bemerkt.

2.2. Alterung der Polymeren

Es ist ein bekanntes Phänomen, daß Plasmapolymere häufig nicht zeitstabil sind, sondern ihre Eigenschaften, insbesondere bei Sauerstoff- und Feuchtigkeitseinwirkung, verändern (212). Hierfür wird in der Literatur allgemein die Existenz von Radikalstellen in der Schicht verantwortlich gemacht (109), die nach Abschalten der Entladung noch Wochen bis Monate weiterexistieren (43, 108). Inagaki et al. verfolgten die Sauerstoffaufnahme von durch Plasmapolymerisation von Tetramethylzinn hergestellten Schichten IR-spektroskopisch und fanden über 15 Tage hinweg eine deutliche Zunahme von OH- und C=O-Banden. Sie beobachteten weiter eine Entfärbung der hellgelben Schichten, wenn sie längere Zeit Sauerstoff ausgesetzt wurden. Sie fanden, daß mit der Entfärbung das

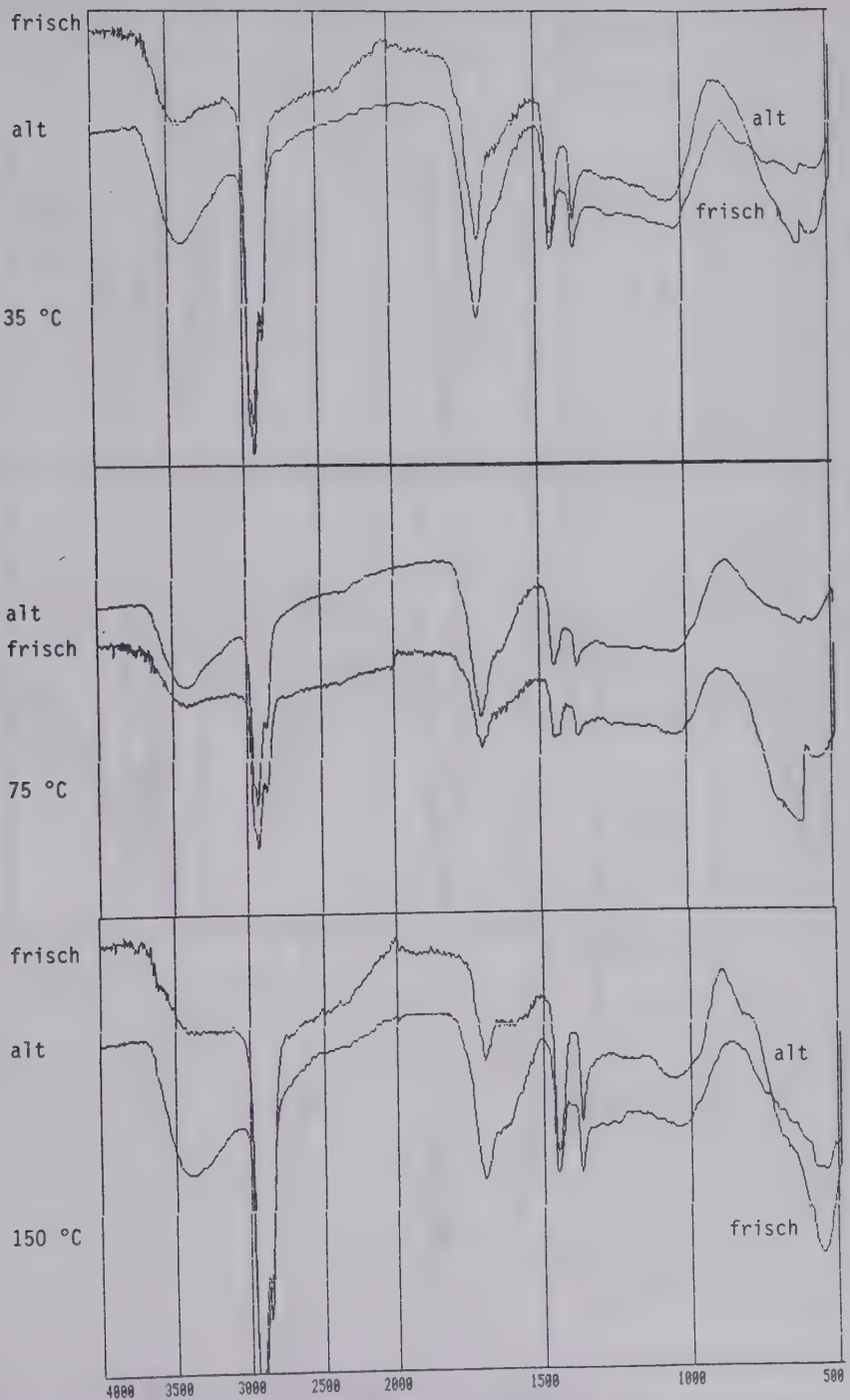


Abb. 16: Vergleich der IR-Spektren von an Position 7 bei verschiedenen Substrattemperaturen gefundenen Plasmapolymeren unmittelbar nach der Abscheidung ("frisch") und 4 Wochen später ("alt").

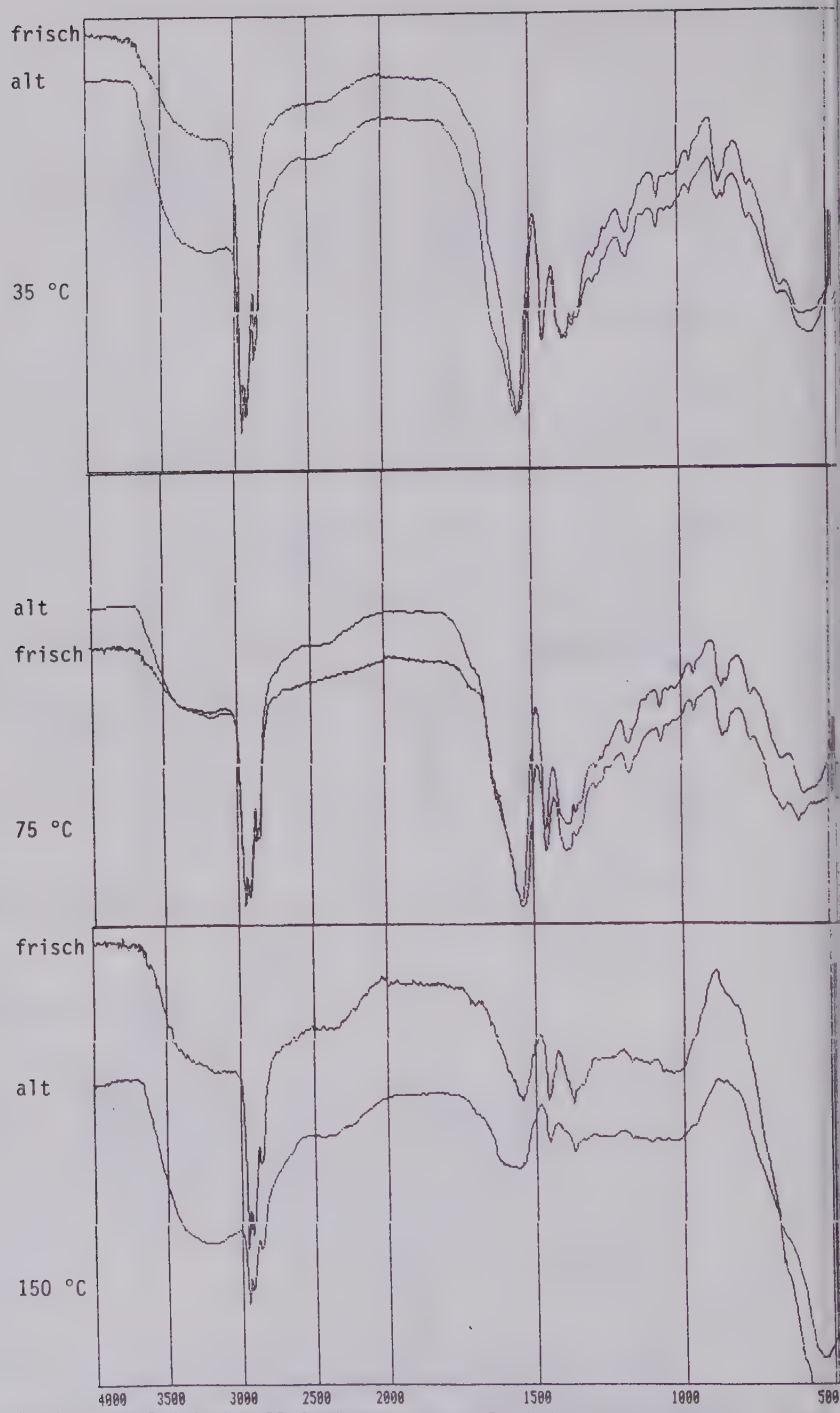


Abb. 17: Vergleich der IR-Spektren von an Position 20 gefundenen Plasmapolymeren unmittelbar nach der Abscheidung ("frisch") und vier Wochen später ("alt").

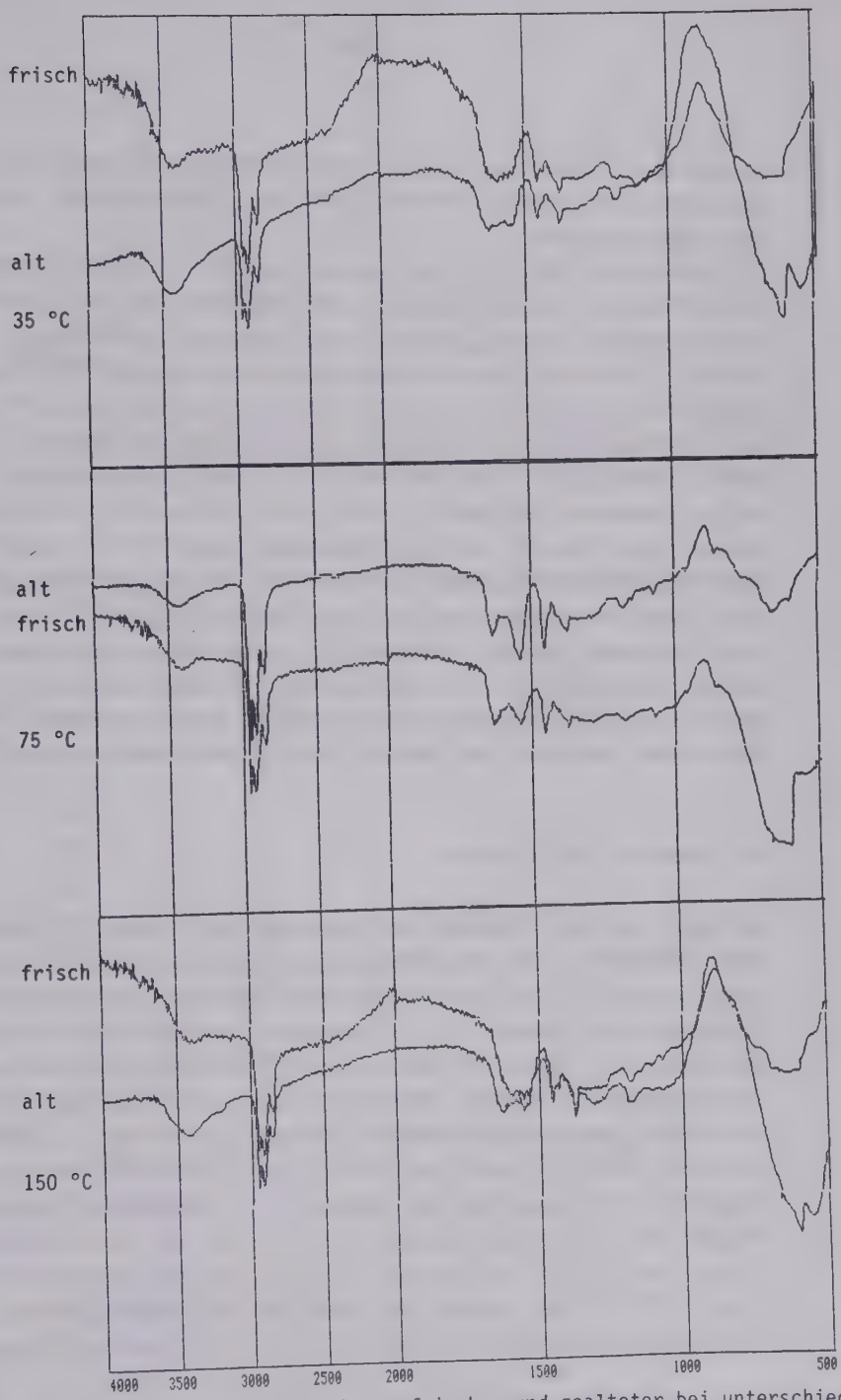


Abb. 18: Vergleich der IR-Spektren frischer und gealteter bei unterschiedlicher Temperatur des Substrathalters an Position 32 hergestellten Proben. Substrattemperatur jedoch jeweils 35 °C.

Verschwinden der Bande bei 525 cm^{-1} (Sn-C-Bindungen zugeordnet) und eine Intensitätszunahme der Bande bei 570 cm^{-1} (Sn-O-Bindungen zugeordnet) einhergeht (197).
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden ebenfalls einige gelbe Filme abgeschieden (s. Tab. I), die sich in einigen Tagen weitgehend entfärbten. Zur näheren Untersuchung des Alterns wurden die im vorigen Abschnitt (2.1.5.) behandelten IR-spektroskopischen Aufnahmen vier Wochen später mit denselben KBr-Preßlingen wiederholt (s. Abb. 16 bis 18). Die Infrarotspektren zeigen allgemein nach 4 Wochen eine deutliche Zunahme der Absorption im Bereich von 3200 bis 3600 Wellenzahlen, die auf den steigenden Wassergehalt des KBr zurückzuführen ist. Die Absorption unterhalb 800 cm^{-1} hat nach vierwöchigem Lagern in allen Spektren deutlich abgenommen. Ansonsten sieht man eine schwache, an Reaktorposition 7 deutliche Zunahme einer der beiden Banden im Bereich der C=O-Valenzschwingung. Da diese nicht eindeutig zugeordnet werden können, ist eine Interpretation nicht möglich. Man kann jedoch feststellen, daß die nachträgliche Oxidation der Polymeren, soweit beobachtet, signifikant, aber wesentlich geringer als im Falle des Tetramethylzinns ist.

2.3. Hydrolyse der Polymeren

Zum Schutz von Schiffsrümpfen und Unterwassereinrichtungen vor Bewuchs werden häufig Anstriche mit einer zinnorganischen Komponente verwendet (210). Es wird allgemein davon ausgegangen, daß die langandauernde biozide Wirkung von Polymeren, die als Baustein Tri-n-butylzinnmethacrylat enthalten, auf allmählicher Hydrolyse unter Freisetzung von toxischem Tributylzinnhydroxid beruht. Um festzustellen, ob plasmapolymerisiertes Tri-n-butylzinnmethacrylat ebenfalls zinnhaltige Verbindungen hydrolytisch abspalten kann, wurde eine Probe eines Polymeren mit hohem Erhaltungsgrad der Zinnesterfunktion (Versuch Nr. 10, Position 32) nach erfolgter ESCA-Untersuchung (Analyse Nr. TS14) zwei Tage lang in destilliertes Wasser gelegt und nach Trocknen erneut mit ESCA untersucht (Analyse Nr. TS 73). Abb. 18 zeigt das Cls-Signal des Polymeren vor und nach der Wasserbehandlung, Tabelle IV die entsprechenden Analysenwerte.

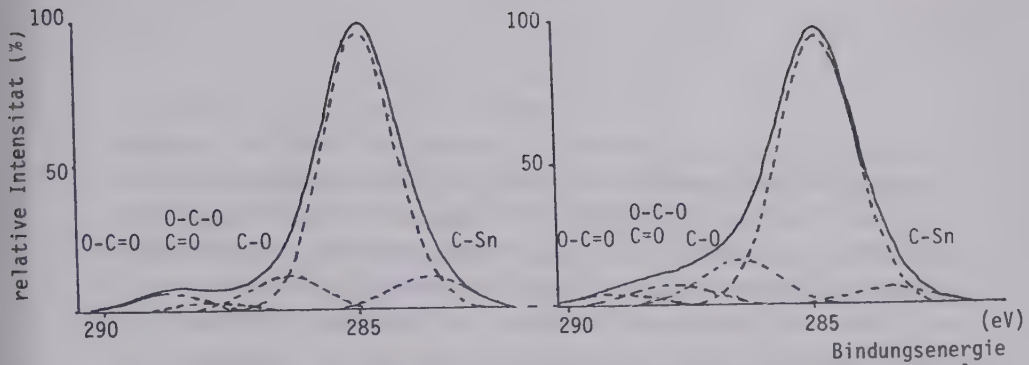


Abb. 19: Peak Synthese des C1s-Signals eines Plasmapolymeren aus Tri-n-butylzinnmethacrylat mit hohem Erhaltungsgrad der Zinnesterfunktion vor (links) und nach (rechts) zweitägigem Liegen in Wasser (s. Text).

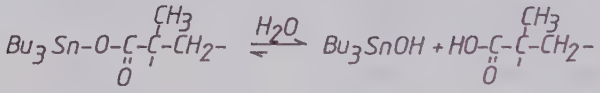
Tabelle IV: Auswirkung von Wasser auf das Polymere. Peak-Synthese der C1s-Signale in Abb. 19.

Versuch Nr.		TS10	TS10W
Behandlung		keine	gewässert
Analyse Nr.		TS14	TS73
C1s-Signal:			
C-Sn	283.5 eV	8.4	4.6 %
CHx-CHx	285	74.0	74.0 %
C-O	286.6	9.2	12.4 %
C=O, O-C-O	288.2	1.9	5.4 %
O-C=O	289.2	4.5	2.6 %
Erhaltgsgrd		12.9	7.4
Verh. O/C:			
	aus Peak-Synth.	0.2	0.23
	aus O1s/C1s	0.26	0.32
Verh. Sn/C:			
	aus Peak-Synth.	0.03-0.08	0.02-0.05
	aus Sn3d/C1s	0.14	0.1
Verh. O/Sn:			
	aus Peak-Synth.	7.14-2.38	15.3-5.1
	aus O1s/Sn3d	1.81	9.93-3.31

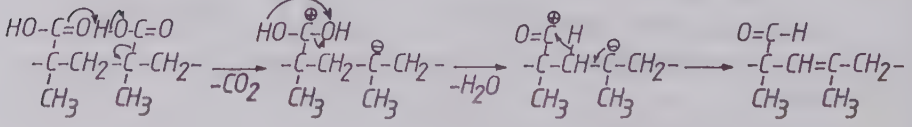
Die Peak Synthese zeigt, daß durch das Wässern der Anteil der Sn-C-Bindungen im Polymer und ebenso der Anteil der Estergruppen um jeweils fast die Hälfte zurückgegangen sind. Dagegen hat der Anteil der C-O-Bindungen um etwa ein Drittel, der der C=O-Bindungen um fast das Doppelte zugenommen. Betrachtet man die Intensitätsverhältnisse der Signale der Ols-, Sn3d- und Cls-Niveaus, so ergibt sich die summarische Tendenz. Das Sn/C-Verhältnis hat um ein Drittel ab- und das O/C-Verhältnis um ein Drittel zugenommen, das Verhältnis O/Sn sich nahezu verdoppelt. Insgesamt hat sich also der Sauerstoffanteil im Polymeren auf Kosten des Zinngehalts erhöht.

Interpretation:

Der Verlust an Zinn und der erhöhte O-Anteil können mit hydrolytischer Abspaltung von Tributylzinnhydroxid erklärt werden:



Der Rückgang des Signals der Estergruppe bei gleichzeitiger Zunahme des Peaks der C=O-Gruppe deutet auf anschließende Decarboxylierung hin, z.B. unter Mitwirkung einer auf dieselbe Weise gebildeten, benachbarten Carboxygruppe:



2.4. Biologische Wirkung der Polymeren

Um festzustellen, ob sich Algen auf den Schichten absetzen und entwickeln können, wurden nach Methode b) bei 4 W und 35, 75, 150°C Substrattemperatur beschichtete Objektträgergläser in einer Petrischale mit einer Suspension von männlichen Gameten von Ectocarpus siliculosus einen Tag im Dunkeln (bis Keime festgesetzt) und 9 Tage unter Licht (14 h je Tag) bei 20°C belassen. Anschließend wurden die Proben unter dem Lichtmikroskop begutachtet und die Zahl der Algen auf einer Fläche von 2x3 mm ausgezählt.

Ergebnis (Tabelle V und Abb. 20):
Man sieht einen deutlichen Effekt. Offensichtlich hängen die bewuchsabweisenden Eigenschaften der Schichten sehr stark von ihrer Herstellung und damit der Konstitution ab: Polymerschichten, die stromabwärts des Polymereinlasses abgeschieden wurden, be- oder verhindern das Wachstum und Festsetzen der Algen drastisch. Dagegen zeigen die im Bereich der Spule gefundenen Schichten keine Verringerung bzw. sogar eine höhere Besetzung mit Algen.
Gegenüber der Substratposition wirkt sich die Substrattemperatur weniger stark auf den Bewuchs aus. Es ist jedoch erkennbar, daß der Algenbesatz auf Schichten, die bei 75°C abgeschieden wurden, allgemein am geringsten war.
Dies korreliert mit dem Gehalt des Polymeren an Alkylzinnestergruppen, der offensichtlich Voraussetzung für die bewuchsabweisenden Eigenschaften ist.

Tabelle V: Bewuchstest an Plasmapolymeren aus Tri-n-butylzinnmethacrylat (4 W, Version (b), 0,1 cm^3/min, 1,33 Pa Monomer, 7 cm^3/min, 26,6 Pa Ar).

Vers. Nr.	Bild Nr.	Versuchsbed.	Position (cm)	ESCA: O/C Sn/C	Ester-peak	Algen-zahl	Bemerkungen
25	79 81	35°C, 75'	9-12	0.15-0.18 0.02-0.05	1	271 296	Algen wie auf Blindprobe entwickelt Schale gleich gut besetzt
	11 13	"	20-28	0.44-0.55 0.25-0.27	5.8-5	23 24	Algen auf Schicht wenig, in der Schale etwas stärker entwickelt
	1 3	"	32-35	0.36 0.16	4	50 84	Auf Schicht schlecht entwickelt, in der Schale mit wachsend. Entfernung besser
24	25 27	75°C, 65'	4.5-10	0.21 0.07	2	252 336	Etwas schwächer entw. als auf Blindprobe
	29 83	" "	20-28	0.2-0.26 0.11-0.13	4	0 0	Auch in der Schale nichts gekeimt
	45	" "	34-36	0.26 0.14	4.5	0	"
24B	37 39	" 135'	8-10	0.21 0.07	2	267 350	In der Schale in gleicher Weise gekeimt
	35 43	" "	20-28	0.2-0.26 0.11-0.13	4	0 0	Auch in Schale nichts gekeimt
	5	" "	34-36	0.26 0.14	4.5	0	"
26	85 87	150°C, 120'	9-11	0.16-0.21 0.06-0.8	2	452 514	Auf Schicht zahlreiche aber wenig, in der Schale besser entwickelte Algen
	47 49	" "	22-28	0.61-0.79 0.36-0.44	2-3	57 35	Auf Probe u. in Schale schlecht entwickelt und wenig besetzt
	41	" "	32-35	0.25 0.14	3-4	0	Auch in Schale nichts gekeimt
0	7 9	unbeschicht.	-	- -	- -	149 190	Schale wie Objekt-Träger besetzt
	15 17	"	-	- -	- -	225 205	" (andere Objekt-Träger)

Abb. 20: Bewuchs mit Ectocarpus siliculosus an mit plasmapolymerisiertem Tri-n-butylzinnmethacrylat beschichteten Gläsern (s. Tab. V)
a) Unbeschichtete Gläser

Bild 7
20-fache Vergrößerung

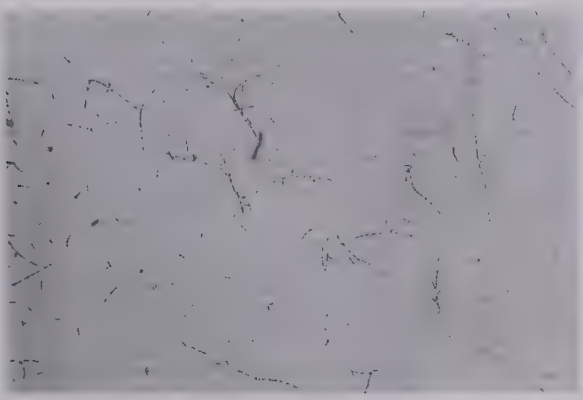
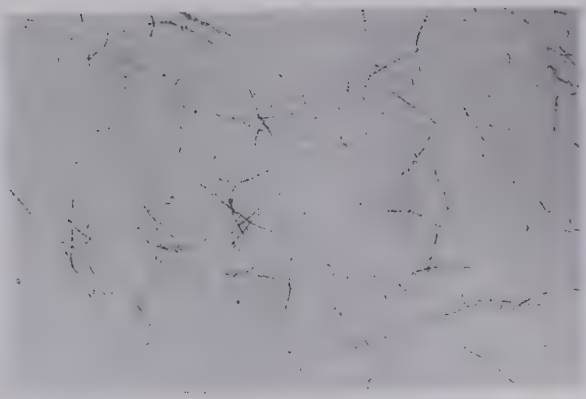
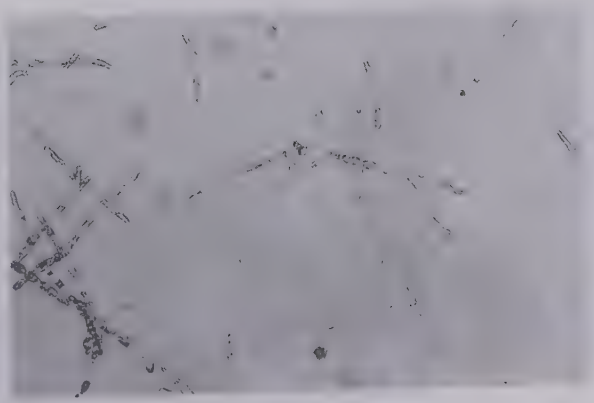


Bild 17
20-fache Vergrößerung



Ausschnitt aus Bild 17
80-fache Vergrößerung



b) Bei 85°C beschichtete Gläser

Bild 79

Substratposition
9-12

20-fach

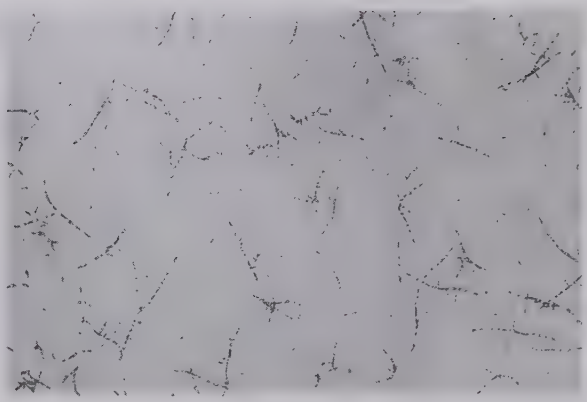


Bild 11

Substratposition
20-22

20-fach

Bild 3

Substratposition
32-35

20-fach

c) Bei 75°C beschichtete Gläser

Bild 25

Substratposition
4-10

20-fach

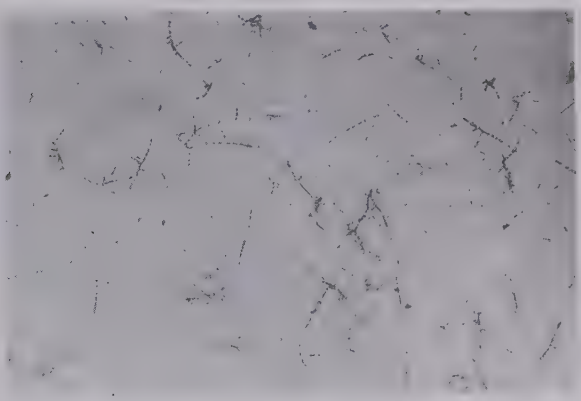


Bild 29

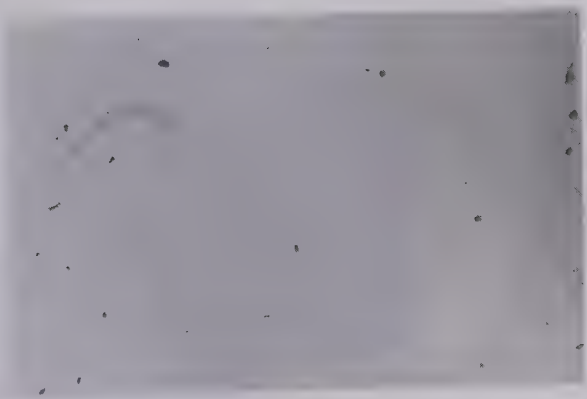
Substratposition
20-28

20-fach

Bild 45

Substratposition
34-36

20-fach



d) Bei 150°C beschichtete Gläser

Bild 85

Substratposition 9-11

20-fach

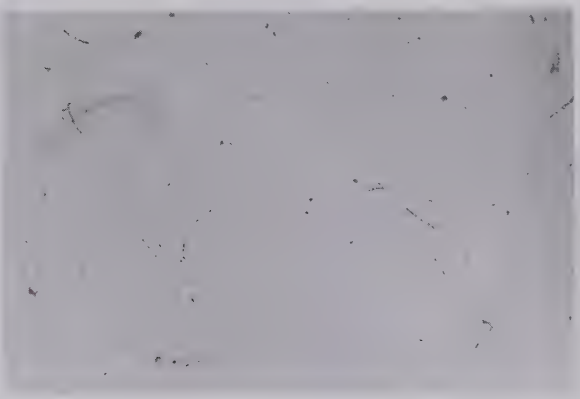


Bild 47

Substratposition 22-28

20-fach

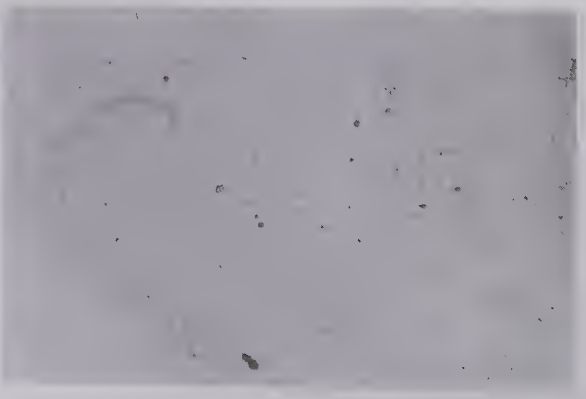


Bild 41

Substratposition 32-35

20-fach

3. Zusammenfassung und Schlußfolgerung

Ziel der Arbeit war es, herauszufinden, ob bzw. unter welchen Bedingungen mittels HF-Niedertemperaturplasma aus Tri-n-butylzinnmethacrylat Polymerschichten hergestellt werden können, in denen die Funktion Bu_3Sn--O-CO- erhalten bleibt.

Es wurden meist klare und farblose, für sichtbares Licht völlig transparente, in Einzelfällen auch trübe, weiße bzw. braune oder schwarze Schichten erhalten. Die chemische Zusammensetzung wurde extensiv mit ESCA und mit IR-Spektroskopie untersucht. Es wurden je nach Einstellung der Versuchsparameter 4 Typen von Schichten gefunden, zwischen denen es fließende Übergänge gibt:

- Einem thermisch hergestellten Polymerisat sehr ähnliche Schichten
- Polymerschichten mit annähernd gleicher Stöchiometrie wie das thermische Polymere, aber mit veränderter Konstitution, z.B. stark reduziertem Gehalt an Estergruppen.
- Kohlenstoffreiche Schichten, im Extremfall Graphit
- Im wesentlichen aus SnO_2 bestehende Schichten

Vermutlich konkurrieren bei der Schichtbildung folgende Prozesse:

- Polymerisation weitgehend oder völlig erhaltener Monomermoleküle über die C=C-Doppelbindung
- Kombination von Fragmenten des Monomermoleküls zu einer Schicht mit gegenüber dem Monomeren veränderter Struktur
- Adsorption bzw. Kondensation von Monomermolekülen am Substrat
- Veränderung der gebildeten Schicht durch das Plasma (Induzierung von Polyreaktionen, Vernetzung, Zersetzung)

Als günstig im Sinne der Aufgabenstellung erwiesen sich die folgenden Versuchsbedingungen:

- Einlaß des Monomeren 10 cm stromabwärts der HF-Spule
- Positionierung des Substrats nahe dem Einlaß des Monomeren in den Reaktor
- Verwendung eines nicht reaktiven Trägergases (hier: Argon)
- erhöhte Gasdurchflußrate (10 gegenüber 7 cm^3/min)
- geringe Leistung (4 W)
- niedrige Substrattemperatur (35 oder 75°C)

Wahrscheinlich lassen sich mit noch niedrigeren Leistungen und/oder gepulster Einwirkung der Hochfrequenz (223), einem Trägergas oder -gasgemisch mit Anregungszuständen geringerer Energie als Argon, optimierter Anordnung des Monomereinlasses sowie der Position des Substrats noch bessere Ergebnisse erzielen.
Die erhaltenen Polymerschichten nahmen an der Luft im Laufe von 4 Wochen meist geringfügig, bei Abscheidung im Bereich der HF-Spule in erheblichem Maße Sauerstoff in Form von Hydroxy- und Carbonylgruppen auf.
Eine Probe eines dem thermischen Polymeren ähnlichen Materials zeigte nach zweitägigem Liegen in Wasser Abnahme des Zinn- und Zunahme des Sauerstoffgehalts.
Die Schichten zeigen teilweise drastische mikrobizide Aktivität: So konnten sich Gameten der Alge Ectocarpus siliculosus über eine Dauer von 10 Tagen auf einigen der getesteten Schichten weder festsetzen noch vermehren. Vielmehr starben auch sämtliche Exemplare in unmittelbarer Umgebung der Schicht ab. Die Ergebnisse legen eine Verwendung als Schutzschichten gegen Bewuchs und sonstiger Schädigung vor allem hochwertiger Güter, z.B. optischer Geräte oder elektronischer Leiterplatten (224), durch Mikroorganismen nahe (116).

EXPERIMENTELLER TEIL

1. Ausgangssubstanzen

Es wurde Argon der Reinheitsstufe "research grade" von BOC (in Kap. I und II), bzw. "reinst" von Linde (in Kap. III und IV) verwendet. Das in Kap. II eingesetzte Acrylnitril (BDH Chemicals, Poole, England), angegebene Reinheit: 99%, wurde nach gaschromatographischer Reinheitskontrolle ohne weitere Reinigung verwendet. Für die Versuche in Kap. III wurde Propylenoxid (99,5% von Fluka, Buchs, Schweiz) im Lieferzustand eingesetzt. Das in Kap. IV verwendete Tri-n-butylzinnmethacrylat wurde von der Schering AG, Bergkamen, in Form des technisch reinen Produkts (Reinheitsgrad ca. 90%) zur Verfügung gestellt. Bei der Vakuumdestillation (1 Pa, bis 115°C) polymerisierte der Sumpf und in geringem Ausmaß auch das Destillat. Letzteres wurde durch Zugabe von 0,1 Gewichtsprozenten Hydrochinon stabilisiert und ohne weitere Versuche der Reinigung eingesetzt.
Vor den Polymerisationsversuchen wurden die o.g. Monomeren durch mehrfaches Ausfrieren (mit ℓN_2) und Evakuieren des Monomervorratsgefäßes entgast.

2. Substrate

Als Glassubstrate wurden Deckgläser (Kap. I) bzw. Objektträger (Kap. III, IV) für die Mikroskopie (Fa. Menzel), als Aluminiumsubstrate (Kap. II, III, IV) passend geschnittene Stücke handelsüblicher Aluminium-Haushaltsfolie verwendet. Die für die UV/VIS-Spektren in Kap. III und IV eingesetzten Quarzsubstrate wurden aus einer Quarz-Petrischale (Schott, Mainz) herausgeschnitten. Die zur Aufnahme von IR-Spektren (Kap. IV) im Plasma beschichteten Substrate wurden frisch aus KBr p.a. von Merck, Darmstadt, gepreßt.

3. Reaktoren

Die beiden verwendeten Reaktortypen wurden aus Duran -Glas von Schott angefertigt.
Typ I (s. Kap. I, Abb. 1): Die einzelnen Teile sind durch Kegel- oder Kugelschliffe miteinander verbunden. Die Kegelschliffe wurden mit PTFE-Dichtmanschetten, die Kugelschliffe sowie die Glashähne mit Hochvakuumfett ("Lithelen" von Leybold-Heraeus) gedichtet.
Typ II (s. Kap. I, Abb. 4): Die verschiedenen Bauteile werden durch Glasflansche oder Schraubkupplungen aus Messing ("Ultratorr" von CAJON), jeweils gedichtet mit O-Ringen aus Perbunan, verbunden. Die Absperrventile (Hersteller: Young (Kap. I, II) bzw. Corning (Kap. III, IV)) bestehen aus Glas mit Einsätzen aus PTFE. Die zur Dosierung der Gaszufuhr verwendeten Nadelventile (Hastings) bestehen aus Edelstahl und Messing und sind mit PTFE- und Perbunanringen gedichtet.

4. Pumpen

Es wurden Diffusionspumpstände verwendet, bestehend aus:

a) einer luftgekühlten Öldiffusionspumpe älteren Typs von Leybold-Heraeus (Saugvermögen und Art des Treiböls unbekannt) sowie einer 2-stufigen Drehschieberpumpe (Edwards, ED 50) mit einem Nennsaugvermögen von 50 dm^3/min (Kap. I, II), bzw.

b) einer wassergekühlten Öldiffusionspumpe älteren Baujahrs von Leybold-Heraeus (Saugvermögen unbekannt, Füllung: Mineral-Treiböl "Diffelen, normal" von Leybold-Heraeus) und einer 2-stufigen Drehschieberpumpe (Leybold-Heraeus, D2A) mit einem Nennsaugvermögen von 3,4 m^3/h (Kap. III, IV).

Wenn nicht gesondert angegeben, wurden die Diffusionspumpen nur zum Evakuieren der Apparatur bis zum Basisdruck ($<10^{-5}$ Pa) benutzt, um vor den Versuchen ein möglichst reines Vakuum herzustellen. Für die Experimente wurden also in der Regel nur die Drehschieberpumpen verwendet. Alle Pumpvorgänge (außer während Luftplasmen, die zur Reinigung der Apparatur eingesetzt wurden) wurden mit LN_2-gekühlter Falle durchgeführt.

5. Leckprüfung

Vor jedem Experiment in Kap. II-IV wurde die Leckrate des Reaktors (ausschließlich der Kühlfalle) und der Gaszuführleitungen überprüft. Hierzu wurde nach Erreichen des Basisdrucks das Ventil zwischen Kühlfalle und Reaktor geschlossen und der Druckanstieg in Abhängigkeit der Zeit, meist über 10 min, verfolgt. Ein Versuch wurde erst begonnen, wenn die Leckrate $q = \frac{V \cdot \Delta p}{\Delta t}$ niedriger lag als $7{,}5 \cdot 10^{-7} \frac{dm^3 \cdot Pa}{sec} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{l \cdot Torr}{sec}$

6. Messung des Drucks

Das Evakuieren der Apparatur auf den Basisdruck wurde mit einer nahe der Diffusionspumpe angebrachten Vakuummeßröhre nach Penning (Edwards CP 25-S in Kap. I, II bzw. IKR von Balzers in Kap. III und IV) überwacht. Der Partialdruck des Monomeren wurde vor Zünden des Plasmas mit Hilfe einer Vakuummeßröhre nach Pirani (Edwards PR 10-S in Kap. I und II bzw. Leybold-Heraeus TR 112 in Kap. III und IV) eingestellt und etwa 10 min lang auf Konstanz überprüft. Bei länger als 10 min dauernden Versuchen wurde der Druck zwischendurch bei abgeschaltetem Plasma überprüft und ggf. nachgeregelt.
Man beachte, daß die Piraniröhren auf N_2 kalibriert sind und Kalibrierkurven für die einzelnen Monomeren nicht verfügbar waren. Im Experimentellen Teil wurden die abgelesenen Meßwerte ohne Korrektur angegeben. Es ist damit zu rechnen, daß die tatsächlichen Absolutwerte des Drucks bis zu 100% davon abweichen.

7. Messung der Gaszuflußrate

Die Gaszuflußrate (in cm^3/min, jeweils bezogen auf Normaldruck) des Argon (in Kap. IV) wurde mit einem Massendurchflußmesser (MKS, Typ 1259-V-200S mit Ableseeinheit 247B) , die Gaszuflußrate der einzelnen Monomeren über deren Gewichtsabnahme im Vorratsgefäß bestimmt.

8. Temperiereinrichtung

Die Temperatur der Substratauflagen der Reaktoren beider Typen wurde mit einem Ölthermostaten (Lauda, DP 8/17) kontrolliert. Im Falle des Tri-n-butylzinnmethacrylats wurde die Gaszurührungsleitung mit Heizbändern, die Reaktorwände mit zwei Infrarotlampen (Osram, "Siccatherm" 250 W) temperiert.

9. HF-System

Für die Versuche in Kap. I und II wurde ein 13,56 MHz-Generator mit 100 W max. Ausgangsleistung in Verbindung mit einem Anpassungsnetzwerk desselben Herstellers (Tegal, beide Geräte ohne Typenangabe) verwendet. Die vom Sender übertragene HF-Leistung wurde mit einem Leistungsmesser HM 102 von Heathkit, für HF-Leistungen <10 W mit einem bauähnlichen Gerät von DAIWA, Japan (ohne Typenangabe), gemessen und jeweils über das Stehwellenverhältnis korrigiert.
In Kap. III und IV wurde ein 13,56 MHz, 300 W-Generator PM 105 (International Plasma Corp.) in Verbindung mit einem im Hause von Dr. G. Kruppa entwickelten Anpassungsnetzwerk verwendet. Die übertragene HF-Leistung wurde mit zwei Meßgeräten (Mod. 43 der Fa. Bird) aus der Differenz von eingespeister und reflektierter Leistung bestimmt.

10. Analytik

Die in Kap. III angegebenen Schichtdicken wurden mit einem mechanischen Profilometer "Alphastep 2000" von Tencor gemessen.
Für die ESCA-Untersuchungen wurde ein Spektrometer ES 300 mit Datensystem DS 300 von Kratos, Manchester, verwendet (s. Anhang).
Die Infrarotspektren wurden mit Geräten von Perkin-Elmer (281 B in Kap. III bzw. IR 598 mit Datenstation in Kap. IV) aufgenommen.
Die in Kap. III und IV gezeigten UV/VIS-Spektren wurden mit einem Lambda 5 (ebenfalls von Perkin-Elmer) erhalten. Mit Hilfe der Datenstation 3600 wurden die Spektren der unbeschichteten Quarzscheiben von

den beschichteten subtrahiert, und so die abgebildeten Spektren der Polymerschichten allein erhalten.

11. Bewuchstests

Die Tests (s. Kap. IV) wurden, wie folgt von Dr. I. Maier an der Universität Konstanz durchgeführt:
In 16 Petrischalen aus Polystyrol mit einem Durchmesser von 9 cm wurden jeweils 25 cm^3 1/3 BG-Medium (eine Mischung aus Seewasser und Erdabkochung) gefüllt und je ein ca. 25 x 25 mm großes, mit plasmapolymerisiertem Tri-n-butylzinnmethacrylat beschichtetes Stück eines Objektträgers gelegt. Zur Kontrolle wurden 4 Schalen nur mit einer unbeschichteten Probe beschickt. In jede der 16 Schalen wurden 150 μl einer homogenen Suspension von Ectocarpus siliculosus Na 164 δ-Gameten (männlichen Geschlechtszellen) pipettiert und verteilt. Die Schalen wurden mit Parafilm ^{R} abgedichtet und, um Phototaxis zu vermeiden, zunächst einen Tag lang bei 20°C dunkel gestellt. Anschließend wurden sie bei gleicher Temperatur 9 Tage lang jeweils 14 h täglich mit ca. 20 μmol m^{-2} sec^{-1} Weißlicht bestrahlt. Die Proben wurden darauf unter dem Mikroskop (Hellfeld) bei 20-facher Vergrößerung begutachtet, und ein typischer Ausschnitt der Fläche 2 x 3 mm fotografiert (Agfapan 100, microflash Pos. 2, Graufilter 0,03 + 0,5 , Grün-Interferenzfilter). Die Anzahl der Algen auf den Bildern wurde ausgezählt.

ANHANG

Grundlagen der Elektronenspektroskopie für die chemische Analyse (ESCA)

Die in der vorliegenden Arbeit am meisten genutzte Analysenmethode, ESCA (auch als XPS, "X-Ray Photoelectron Spectroscopy" bezeichnet), ist in der Chemie, verglichen etwa mit IR- und NMR-Spektroskopie, wenig bekannt. Im folgenden sollen deshalb die bei der Analyse ablaufenden physikalischen Prozesse und die aus ihnen erhältliche Information, soweit für diese Arbeit von Bedeutung, kurz beschrieben werden. Angesichts zahlreicher Monographien und Übersichtsartikel zur Methode im allgemeinen (222-230) und ihrer Anwendung auf Polymere im besonderen (231-236) wird auf eine umfassendere und theoretisch fundierte Darstellung verzichtet.

1. Allgemeine Grundlagen

Zur Analyse wird ein Röntgenstrahl einer Energie von meist 1253,6 eV (MgK_{α}) auf die Probe gerichtet und mit einem speziellen Analysator die Verteilung der kinetischen Energie (E_{kin}) der aus dem Probenmaterial freigesetzten Photoelektronen gemessen. Aus der Differenz von Photonenenergie und E_{kin} wird die Energie, mit der die Elektronen in der Probe gebunden waren (= "Bindungsenergie") berechnet. Es wird ein Spektrum der Form : Anzahl der detektierten Sekundärelektronen pro Zeiteinheit (in $counts \cdot s^{-1}$) in Abhängigkeit von der Bindungsenergie BE (in eV) erhalten (s. Spezieller Teil, Kap. I, Abb. 2). Dieses kann in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden, den der kernnahen Elektronenniveaus ("core levels") und den der Valenzelektronen, auf die jeweils gesondert eingegangen werden soll.

2. Core Level Spektren

Die Spektren der kernnahen Elektronenniveaus (mit Bindungsenergien größer als $\approx$40 eV) zeigen für die einzelnen Elemente typische Signale, deren Breite durch die Breite der erregenden Röntgenlinie (Halbwertsbreite der hier verwendeten $MgK_{\alpha_{1,2}}$-Linie: 0,7 eV), die "Breite" des

untersuchten Elektronenniveaus und apparative Faktoren begrenzt ist. So beträgt die Halbwertsbreite (= Breite bei halber Intensität) des C1s-Signals in Kohlenwasserstoffpolymeren unter den in dieser Arbeit angewandten Bedingungen 1,8 eV (± 0,1 eV).

Die MgK_{α}-Strahlung ist nicht monochromatisch. So zeigt jeder Photoionisationspeak einen um 8,5 eV zu niedrigerer BE verschobenen "Satelliten" geringer Intensität (8% des Hauptsignals), der durch die $MgK_{\alpha 3}$-Linie verursacht wird.

Ein Teil der Photoelektronen, vor allem die aus größerer Tiefe stammenden, gibt vor dem Austritt aus der Probe bei unelastischen Stößen Energie ab, wodurch sich die gemessene kinetische Energie verringert und so eine höhere Bindungsenergie vorgetäuscht wird. Deshalb wird jeder Peak von einem Ausläufer zu höherer BE hin begleitet ("inelastic tail"), der nicht weiter auswertbar ist und lediglich zum Hintergrund der Spektren beiträgt. Andererseits ist die Photoionisation in geringem Ausmaß von definierter Elektronenanregung begleitet, die sich in Form schwacher "shake- up"-Satelliten bemerkbar macht, sofern nicht von Hintergrund verdeckt. Für die Analyse organischer Verbindungen von besonderem Interesse sind π-π^*-Übergänge von C=C-Doppelbindungen, die ein schwaches, um etwa 8 eV gegenüber C1s (s.u.) zu höherer BE verschobenes Signal erzeugen.

Bei der Reorganisation der Elektronenschale eines photoionisierten Atoms wird die kernnahe Elektronenfehlstelle ("core hole") durch ein aus einer äußeren Schale stammendes Elektron wieder besetzt. Die hierbei frei werdende Energie wird entweder in Form von Lichtquanten abgestrahlt (Röntgenfluoreszenz) oder führt zur Emission eines weiteren Elektrons (Auger-Prozeß). Die Auger-Elektronen verursachen im ESCA-Spektrum ebenfalls spezifische Signale, die jedoch keine im Sinne dieser Arbeit interessante Information beinhalten und deshalb nur mit "A" indiziert, aber nicht weiter ausgewertet werden.

Die genaue Bindungsenergie eines kernnahen Elektronenenergieniveaus wird von der "chemischen Umgebung" des Atoms beeinflußt. Als Faustregel gilt, daß die Bindungsenergie der core level-Elektronen bei Bindung des Atoms an elektronegative Atome zunimmt, wie das folgende Beispiel zeigt (237):

C1s bei Bindung an C und/oder H:	285,0 eV
("Kohlenwasserstoff-Umgebung")	
in Kohlenwasserstoff-Umgebung mit einer	
Bindung an O, z.B. R-$\underline{CH_2}$-OH, R-CH_2-OR:	286,6 eV
dto. mit zwei Bindungen am O,	
z.B. R-$\underline{C}$O-R, R-O-$\underline{CH_2}$-OR:	288,2 eV
dto. mit drei Bindungen an O,	
zB. RO-CO-R, HO-CO-R:	289,2 eV
dto. mit vier Bindungen an O,	
z.B. RO-CO-OR:	290,6 eV

Es ist zu beachten, daß sich Kohlenstoffatome z.B. mit ein, zwei oder drei Bindungen an Sauerstoff recht genau voneinander unterscheiden lassen, aus den ESCA-Daten allein jedoch keine Zuordnung zu bestimmten funktionellen Gruppen getroffen werden kann. So ist ohne weitere Information bspw. nicht zu entscheiden, ob ein Signal bei 288,2 eV von Carbonyl-, Acetal- oder Halbacetalfunktionen herrührt.
Bei einer Halbwertsbreite des C1s-Signals von ca. 1,8 eV erscheinen die Signale unterschiedlich hoch oxidierten Kohlenstoffs in der Regel überlagert (s. Spezieller Teil, Kap. III, Abb. 4). Während die Intensität eines Photoelektronensignals einheitlicher chemischer Umgebung relativ einfach über die Peakhöhe quantifiziert werden kann, muß sie im Falle überlagerter Peaks aus deren Fläche bestimmt werden. Bei bekannter Lage und Halbwertsbreite der einzelnen Teilsignale läßt sich mit Hilfe eines Computers deren relativer Beitrag zur Intensität des Gesamtsignals berechnen. Hierzu werden in der Praxis die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der zu erwartenden Teilsignale um wenige Zehntel eV und die Intensitäten zwischen 0 und 100% variiert, bis optimale Übereinstimmung zwischen errechnetem und gefundenem Gesamtsignal hergestellt ist ("Peak Synthese" oder "peak fitting").

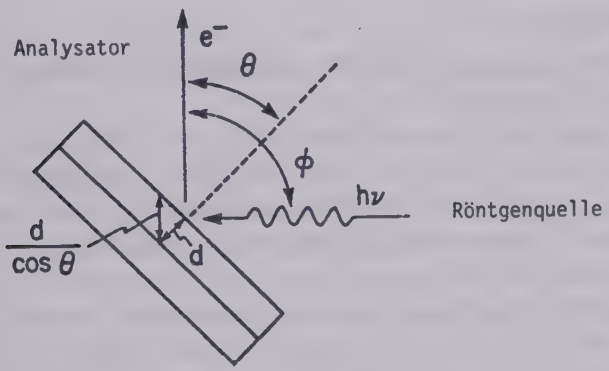
3. Spektrum der Valenzelektronen

In Festkörpern besetzen die Valenzelektronen keine diskreten Niveaus, sondern Bänder. Aufgrund dessen zeigen die Spektren der Valenzelektronen (BE < 40 eV) von Polymeren verbreiterte Signale, die wegen des geringen Photoionisationsquerschnitts zudem intensitätsschwach und verrauscht

sind (s. Spezieller Teil, Kapl. III, Abb. 1). Dennoch läßt sich diesem Teil des Spektrums wertvolle Information entnehmen. So lassen sich bspw. wenig verzweigte (z.B. HDPE) von stark verzweigten Polymeren (LDPE), deren core level-Signale gleich sind, über die Valenzbandspektren klar unterscheiden (234).

4. Quantifizierung

Die Informationstiefe von ESCA ist durch die mittlere freie Weglänge der Photoelektronen im Festkörper begrenzt. Auf längeren Wegstrecken verlieren sie Energie durch inelastische Stöße und tragen nur noch zum Untergrund der Spektren in Form eines "inelastic tail" bei. Durch einfache trigonometrische Überlegung läßt sich zeigen, daß durch Variation des Analysenwinkels ("take off angle") ϑ die Weglänge, die der Teil der Photoelektronen, der vom Analysator aufgenommen wird, durch die Probe zurückzulegen hat ($= \frac{d}{\cos \vartheta}$), verändert werden kann (234).



Wird durch Drehen der Probe ϑ vergrößert, so vergrößert sich der Weg der Elektronen durch den Festkörper, die Informationstiefe d (= Schichtdicke, aus der 95% des gemessenen Photoionisationssignals stammen) wird verringert. Bei einem Analysenwinkel von 35° beträgt die Informationstiefe für das Cls-Niveau unter den hier angewandten Bedingungen ca. 3,5 nm (nach Dilks ca. 5 nm (234)), bei 70° nurmehr ca. 1,5 nm (237). Durch ESCA-Aufnahmen mit unterschiedlichem Analysenwinkel kann eine Probe deshalb innerhalb der maximalen Informationstiefe auf vertikale

Homogenität hin untersucht werden.
Bei der quantitativen Auswertung von ESCA-Spektren ist zu beachten, daß die gemessenen Signalintensitäten mit einem empirisch ermittelten Sensitivitätsfaktor korrigiert werden müssen, der den Photoimisationsquerschnitt des jeweiligen Energieniveaus und -elements sowie die bei verschiedener kinetischer Energie der Elektronen unterschiedliche Empfindlichkeit des Spektrometers berücksichtigt. Aus der relativen Signalintensität der verschiedenen Elemente läßt sich die stöchiometrische Zusammensetzung der Probe berechnen.
Durch den Verlust der AUGER- und Photoelektronen laden sich isolierende Proben, d.h. gerade Polymere, bei der Analyse positiv auf. Durch dieses Potential wird die kinetische Energie der austretenden Elektronen herabgesetzt, was zur Verschiebung des gesamten Spektrums zu scheinbar höheren Bindungsenergien führt. Zur Kalibrierung wurde in dieser Arbeit das C1s-Signal (C in Kohlenwasserstoff-Umgebung) gleich 285,0 eV gesetzt.

5. Experimentelles

Es wurde ein Spektrometer ES 300 mit Datensystem DS 300 der Fa. KRATOS, Manchester, verwendet.
Der Basisdruck lag im Bereich von 10^{-11} bis 10^{-10} Pa (10^{-9} bis 10^{-8} Torr). Zur Anregung diente bei allen Messungen nicht monochromatisierte MgK -Strahlung (1253,6 eV). Der Analysator wurde in der für niedrigere Bindungsenergien empfindlicheren FRR("fixed retardation ratio")-Einstellung betrieben. Die angegebenen Signalintensitäten wurden mit Hilfe des Datensystems, wenn nicht anders angegeben durch Integration, ermittelt und mit für das Gerät empirisch ermittelten Empfindlichkeitsfaktoren korrigiert.

ZUSAMMENFASSUNG

Aufgabe der vorliegenden Arbeit war es, den Einfluß der Verfahrensparameter auf die Eigenschaften von mittels Plasmapolymerisation hergestellten dünnen Schichten zu untersuchen. Als exemplarische Ausgangssubstanzen wurden Acrylnitril, Propylenoxid und Tri-n-butylzinnmethacrylat eingesetzt. Die mit HF-Niedertemperaturplasmen in einem Rohrreaktor hergestellten Polymeren wurden mit ESCA (Elektronenspektroskopie zur chemischen Analyse), IR- und UV-Spektroskopie untersucht.

In Vorversuchen wurden Glassubstrate einem Argonplasma ausgesetzt und anschließend mit ESCA analysiert. Hierbei stellte sich - unerwarteterweise - heraus, daß Na, K und Al durch die Plasmabehandlung aus der Oberflächenschicht des Glases entfernt worden waren.

In plasmapolymerisiertem Acrylnitril wurden Stickstoff/Kohlenstoff-Verhältnisse zwischen 0,21 und 0,35 gefunden. Das N/C-Verhältnis erwies sich als stark abhängig von der HF-Leistung, der Substrattemperatur und der Substratposition innerhalb des Reaktors. So fiel der Stickstoffgehalt in Schichten, die bei 20°C im Bereich des hellen Glimmlichts abgeschieden wurden, mit von 2 bis 35 W steigender Leistung auf ein Minimum und stieg bei höheren Leistungen wieder auf ein Maximum bei 55 W. In Polymerschichten, die 18 cm gasstromabwärts erhalten wurden, zeigte sich dieselbe Tendenz, jedoch wurde das N/C-Minimum bereits bei 2 W erreicht. Die Erhöhung der Substrattemperatur führte zu einem völlig anderen Kurvenverlauf mit maximalen Stickstoffgehalten bei 30 bzw. 30-50 W. Aus dem Umriß der ESCA- Signale für Kohlenstoff und Stickstoff (C1s und N1s) ist zu schließen, daß mit zunehmender Leistung die Zahl der Cyanogruppen in den Polymeren zurückgeht und der Konjugationsgrad von C-C- und C-N-Mehrfachbindungen ansteigt.

Die aus Propylenoxid gebildeten Plasmapolymeren enthielten den ESCA-, IR- und UV-Spektren zufolge Sauerstoff in Form von Hydroxi-, Ether-, (Halb)Acetal- oder Ketal-, Carbonyl-, Ester- und z.T. auch Epoxigruppen.

Mit wachsender HF-Leistung sank der Sauerstoffgehalt, wobei der Anteil der Estergruppen besonders stark abnahm. Die Polymerschichten im Bereich des hellen Glimmlichts waren stets sauerstoffärmer als die Schichten, die 15 cm gasstromabwärts davon abgeschieden wurden. Variation von Druck- und Gaszuflußrate sowie der Substrattemperatur hatte geringeren Einfluß auf die chemische Zusammensetzung. Der Vernetzungsgrad und damit einhergehend die thermische Stabilität der Polymeren stiegen mit der HF-Leistung. Bei hohen Leistungen wurden C=C-Doppelbindungen gefunden. Die Haftbeständigkeit der Polymerfilme auf Glas hing wesentlich von der Vorbehandlung des Glases und außerdem von den Polymerisationsbedingungen ab.

Die chemische Zusammensetzung plasmapolymerisierten Tri-n-butylzinnmethacrylats hängt sehr stark von der HF-Leistung, der Substrattemperatur und -position sowie der Anordnung des Monomereinlasses relativ zum hellen Glimmlicht ab. Wurde das Monomer gasstromabwärts hiervon bei niedriger Leistung und moderater Substrattemperatur (75°C) zugeführt, so entstand in der Nähe des Monomereinlasses ein dem konventionellen ähnliches Polymer, wie die ESCA- und IR-Spektren erkennen lassen. In Wasser zeigte es die zu erwartende Hydrolyse der Zinnestergruppe. Tests mit der Alge Ectocarpus siliculosus ergaben, daß die hierauf beruhende bewuchshemmende Wirkung der Plasmapolymeren umso größer ist, je ähnlicher sie dem konventionellen Polymer sind. Bei höheren HF-Leistungen, höheren (150°C) und niedrigeren (35°C) Substrattemperaturen und insbesondere, wenn der Monomerdampf durch das helle Glimmlicht hindurchgeführt wurde, entstanden Schichten mit gegenüber der obigen stark veränderter Stöchiometrie und Struktur, im Extremfall Graphitschichten oder Polymerschichten mit hohem Gehalt an eingelagertem SnO_2.

Die Ergebnisse demonstrieren, daß die Eigenschaften von Plasmapolymeren entscheidend von den Prozeßparametern, insbesondere Leistung, Substrattemperatur und -position im Reaktor abhängen. Je nach Einstellung dieser Parameter können aus derselben Ausgangssubstanz völlig verschiedene Polymerschichten erhalten werden.

LITERATURHINWEISE

1. V.M. Kolotyrkin, A.B. Gil'man, A.K. Tsapuk, Russ. Chem. Rev. 36, 579-591 (1969).
2. M. Millard in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" (Hrsg.: J.R. Hollahan, A.T. Bell), Wiley, New York 1974, 177-213.
3. M. Shen (Hrsg.), "Plasma Chemistry of Polymers", Dekker, New York 1976.
4. K.H. Wickleder, H.U. Poll, H.J. Tiller in "Organische Festkörper und organische dünne Schichten" (Hrsg.: C. Hamann), Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1978, 399-493.
5. A.T. Bell, M. Shen (Hrsg.), "Plasma Polymerization", ACS Symp. Ser. 108, American Chemical Society, Washington 1979.
6. G. Kaganowicz, P. Datta, Proc. Ann. Conf.-Soc. Vac. Coaters 23rd, 24-30, 1980.
7. H. Yasuda, J. Polym. Sci.: Macromol. Rev. 16, 199-293 (1981).
8. D. Shuttleworth in "Macromol. Chem. - A Specialist Periodical Report" 2, 77-83 (1982).
9. H. Yasuda, Proc. Shell Conf. on Polym. and Surf. Modif. of Polym. by Plasma Techn., Apeldoorn, 14.-15. April 1986 (Hrsg. Koninklijke Shell-Laboratorium, Amsterdam).
10. G. Dittmer, Ind. Res./Devel., Sept. 1978, 169-183.
11. K. Enke, Appl. Optics 24, 508-512 (1985).
12. G. Ellinghorst, Vortrag auf dem 4. VDI-Kolloquium "Innovative Anwendungen der modernen Oberflächen-Mikrostruktur- und Dünnschichttechnik" am 18.9.1986 in Düsseldorf.
13. S.P. Conover, Proc. Shell Conf. on Polym. and Surf. Modif. of Polym. by Plasma Tech., Apeldoorn, 14.-15. April 1986 (Hrsg.: Koninklijke Shell Laboratorium Amsterdam).
14. F.A. Sliemers, E.J. Drauglis, U.S. Nandi, a.a.O.
15. J. Amouroux, a.a.O.
16. A.R. Reinberg, Ann. Rev. Mater. Sci. 1979, 9: 341-372.
17. D. Ilic, Solid State Technol. 25, April 1982, 91-93.
18. N.G. Einspruch, D.M. Brown (Hrsg.), VLSI Electronics Microstructure Science Vol. 8, "Plasma Processing for VLSI", Academic Press, Orlando, 1984, Kap. 8,9,10.

19. Solid State Technol. 28, Aug. 1985, 40.
20. J. Kieser, Vortrag auf dem 5. VDI-Kolloquium "Plasmagestützte Verfahren bei niedrigen Temperaturen" am 5.11.1986 in Hagen.
21. A. Rutscher, H. Deutsch: "Plasmatechnik", 1. Aufl., Hanser, München 1984, S. 13, 14.
22. H. Drost: "Plasmachemie", 1. Aufl., Akademie-Verlag, Berlin 1978, S. 20, 21.
23. a.a.O., S. 22-26.
24. J.H. Ingold in: "Gaseous Electronics" (Hrsg.: M.N. Hirsh, H.J. Oskann), Vol. 1: "Electrical Discharges", 1. Aufl., Academic Press, New York 1978, Kap. 2.1.
25. B.N. Chapman: "Glow Discharge Processes", 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980, Kap. 5.
26. F.K. McTaggart: "Plasma Chemistry in Electrical Discharges", 1. Aufl. Elsevier, Amsterdam 1967, Kap. 4.
27. E. Nasser: "Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics", 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1971, Kap. 11.
28. A. Rutscher, H. Deutsch: "Plasmatechnik", 1. Aufl., Hanser, München 1984, S. 391.
29. A.T. Bell in: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" (Hrsg.: J.R. Hollahan, A.T. Bell), 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1974, S. 1-56.
30. G. Kruppa, H. Suhr, G. Janzen, W. Staib, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 85, 1128-1132 (1981).
31. G. Janzen, W. Staib, G. Kruppa, U. Schücker, H. Suhr, Ber. Bunsenges. 78, 441-443 (1974).
32. A. Rutscher, H. Deutsch: "Plasmatechnik", 1. Aufl., Hanser, München 1984, S. 18.
33. M. Hudis in: "Techniques and Applications of Plasma Chemistry" (Hrsg.: J.R. Hollahan, A.T. Bell), 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1974, S. 113-147.
34. S.W. Benson, H.E. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", NSRDS-NBS21, U.S. Dept. of Commerce, Washington, D.C., 1970.
35. A. Rutscher, H. Deutsch: "Plasmatechnik", 1. Aufl., Hanser, München 1984, S. 32.

36. M. Hudis, L.E. Prescott, J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. B. 10, 179-183 (1972).
37. H. Winters, Topics in Current Chemistry 94, "Plasma Chemistry III" (Hrsg. S. Veprek, M. Venugopalan), Springer, Berlin 1980, 69-125.
38. J.L. Vossen, J. Electrochem. Soc. 126, 319-324 (1979).
39. H. Frey, G. Kienel (Hrsg.): "Dünnschichttechnologie", 1. Aufl., VDI-Verlag, Düsseldorf 1987, S. 103.
40. J.W. Coburn, H.F. Winters, J. Appl. Phys. 50, 3189-3195 (1979).
41. D.T. Clark, A. Dilks, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. A 18, 1233-1246 (1980).
42. H. Yasuda, J. Macromol. Sci.-Chem., A 10, 383-420 (1976).
43. N. Morosoff, B. Christ, M. Bumgarner, T. Hsu, H. Yasuda, J. Macromol. Sci.-Chem, A 10, 451-471 (1976).
44. vgl. A.T. Bell, H. Suhr: "Bibliography of Plasmachemistry", Selbstverlag für das "Subcommittee of Plasmachemistry" der IUPAC, Tübingen 1978, S. 134.
45. a.a.O., S. 272 ff.
46. E. Kay, J. Coburn, A. Dilks, in: "Topics in Current Chemistry, Plasma Chemistry III" (Hrsg. S. Veprek, M. Venugopalan), Springer, Berlin 1980, 1-42.
47. A. Bradley, J.P. Hammes, J. Electrochem. Soc. 110, 15-22 (1963).
48. R. Liepins, K. Sakaoku, J. Appl. Polym. Sci. 16, 2633-2645 (1972).
49. H. Kobayaski, A.T. Bell, M. Shen, Macromolecules 7, 277-283 (1974).
50. H. Yasuda, C.E. Lamaze, J. Appl. Polym. Sci. 17, 1519-1531 (1973).
51. H. Yasuda, C.E. Lamaze, J. Appl. Polym. Sci. 17, 1533-1544 (1973).
52. A. v. Engel: "Electric Plasmas: Their Nature and Uses", 1. Aufl., Taylor and Francis, London 1983, Kap. 2-4.
53. B.N. Chapmann: "Glow Discharge Processes", 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1980, Kap. 1, 3, 6.
54. E. Nasser: "Fundamentals of Gaseous and Plasma Electronics, 1. Aufl., Wiley-Interscience, New York 1971, Kap. 1, 3, 4, 5.
55. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. A 16, 743-759 (1978).
56. S. Morita, A.T. Bell, M. Shen, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 17, 2775-2782 (1979).
57. H. Yasuda, T. Hsu, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 15, 81-97 (1977).

58. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci. 21, 3139-3145 (1977).
59. J.M. Tibbitt, A.T. Bell, M. Shen, J. Macromol. Sci.-Chem. A 11, 139-148 (1977).
60. M.R. Pender, M. Shen, A.T. Bell. M. Millard in:"Plasma Polymerization" (Hrsg.: A.T. Bell, M. Shen), ACS Symp. Ser. 108, American Chemical Society, Washington 1979, S. 147-162.
61. D.T. Clark, M.M. Abu-Shbak, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 21, 2907-2919 (1983).
62. D.T. Clark, D. Shuttleworth, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 18, 27-46 (1980).
63. D.T. Clark, D. Shuttleworth, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 18, 407-425 (1980).
64. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci. 21, 3167-3177 (1977).
65. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Appl. Polym. Sci. 22, 1195-1205 (1978).
66. D. Berg, H.J. Tiller, G. Rudakoff, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe 26, 765-770 (1977).
67. H. Yasuda, H.C. Marsh, M.O. Bumgarner, N. Morosoff, J. Appl. Polym. Sci. 19, 2845-2858 (1975).
68. H.J. Tiller, G. Pelzl, D. Berg, K. Dumke, G. Rudakoff, Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math. Naturwiss. Reihe 25, 881-890 (1976).
69. L.W. Crane, C.L. Hamermesh, ASTM Spec. Tech. Publ. 1976 (Pub. 1978), STP 640, 101-106.
70. N. Inagaki, M. Itami, K. Katsuura, Int. J. Adhesion Adhesives, Jul. 1982, 169-174.
71. A. Bradley, J. Electrochem. Soc. 119, 1153-1157 (1972).
72. H.J. Tiller, K. Dumke, G. Pelzl, R. Sachse, K. Meyer, Plaste Kautsch. 23, 10-14 (1976).
73. P. Canepa, G. Castello, S. Munari, M. Nicchia, Radiat. Phys. Chem. 19, 49-55 (1982).
74. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 16, 313-326 (1978).
75. D.T. Clark, M.Z. Abrahman, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 19, 2129-2149 (1981).
76. H. Wittrich, L. Weixelbaum, L. Roth, Acta Polym. 30, 675-680 (1979).
77. T.A. Reis, H. Hiratsuka, A.T. Bell, M. Shen, Natl. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Publ. 462, 230-238 (1976).

78. H. Kobayashi, M. Shen, A.T. Bell, J. Macromol. Sci.-Chem. 8, 373-391 (1974).
79. H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, Macromolecules 7, 277-283 (1974).
80. M.J. Vasile, G. Smolinsky, Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys. 24, 11-23 (1977).
81. A. Dilks, E. Kay, Macromolecules 14, 855-862 (1981).
82. M.M. Millard, E. Kay, J. Electrochem. Soc. 129, 160-165 (1982).
83. K. Höfler, Proc. 5th Int. Conf. Ion & Plasma Assisted Techniques (IPAT), München, Mai 1985 (Hrsg. H. Oechsner), S. 75-82.
84. M. Niinomi, K. Yanigahara in: "Plasma Polymerization" (Hrsg. M. Shen, A.T. Bell), ACS Symp. Ser. 108, American Chemical Society, Washington 1979, S. 87-113.
85. T.J. Bisshops, H. Störi, J.A. Engels, F.J. de Hoog, D.C. Schram, Proc. 7th Int. Sympl. Plasma Chem. (ISPC 7), Eindhoven, Juli 1985 (Hrsg. C.J. Timmermans), S. 599-604.
86. N. Inagaki, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. 26, 3557-3563 (1981).
87. P.J. Dynes, D.H. Kaelble, J. Macromol. Sci.-Chem. A 10, 103-108 - (1976).
88. H. Yasuda in: Proc. Symp. Adhes. Aspects Polym Coat. (Hrsg. K.L. Mittal), Plenum, New York 1983, S. 193-203.
89. K. Bhasin, D.B. Jones, S. Sinharoy, W.J. James, Thin Solid Films 45, 195-202 (1977).
90. A.K. Sharma, F. Millich, E.W. Hellmuth, J. Appl. Polym. Sci. 26, 2197-2204 (1981).
91. N. Inagaki, H. Yasuda, J. Appl. Polym. Sci. 26, 3333-3341 (1981).
92. P.J. Dynes, D.H. Kaelble, J. Macromol. Sci.-Chem. A 10, 535-557 (1976).
93. C.L. Hamermesh, P.J. Dynes, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 13, 663-668 (1975).
94. A. Morinaka, Y. Asano, J. Appl. Polym. Sci. 27, 2139-2150 (1982).
95. H. Yasuda, T. Hirotsu, H.G. Olf, J. Appl. Polym. Sci. 21, 3179-3184 (1977).
96. T. Hirai, O. Nakada, Japan. J. Appl. Phys. 7, 112-121 (1968).
97. S. Phadke, Thin Solid Films 55, 391-397 (1978).
98. A. Bradley, J.P. Hammes, J. Electrochem. Soc. 110, 543-548 (1963).
99. H. Pachonik, Thin Solid Films 38, 171-182 (1976).

100. R. Behn, H. Hagedorn, J. Kammermaier et.al., BMFT-FB T 76-66 Final Report, Ref. Nr. NT 458 (1976).
101. M. Niinomi, H. Kobayashi, A.T. Bell, M. Shen, J. Appl. Phys. 44, 4317-4321 (1973).
102. T. Smith, D.H. Kaelble, C.L. Hamermesh, Surf. Sci. 76, 203-231 (1978).
103. W. Möller, M. Schmidt, Plaste Kautsch. 25, 393-395 (1978).
104. H. Kobayashi, M. Shen, A.T. Bell, J. Appl. Polym. Sci. 18, 885-892 (1973).
105. L.F. Thompson, K.G. Mayhan, J. Appl. Polym. Sci. 16, 2291-2315 (1972).
106. K.F. Jesch, J.E. Bloor, P.L. Kronick, J. Polym. Sci. A 1, 4, 1487-1497 (1966).
107. J.B. Tibbitt, M. Shen, A.T. Bell, J. Macromol. Sci.-Chem. A 10, 1623-1648 (1976).
108. H. Yasuda, M.O. Bumgarner, H.C. Marsh, N. Morosoff, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 14, 195-224 (1976).
109. A.R. Westwood, Eur. Polym. J. 7, 377-385 (1971).
110. N. Inagaki, M. Mitsuuchi, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 21, 2887-2895 (1983).
111. H.S. Munro, J.G. Eaves, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 23, 507 (1985).
112. H.S. Munro, C.L. Till, J.Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 22, 3933 (1984).
113. N. Morosoff, R. Haque, S.D. Clymer, A.L. Crumbliss, J. Vac. Sci. Technol. A 3, 2098-2101 (1985).
114. A. Dilks, S. Kaplan, Proc. Electrochem. Soc. 1982, 82-6, Proc. Symp. Plasma Process. 3rd, 1982, (Hrsg. J. Dieleman, R.G. Frieser, G.S. Mathad) 31-37.
115. S. Kaplan, A. Dilks, Thin Solid Films 84, 419-424 (1981).
116. H. Grünwald, H. Suhr, H.S. Munro, C.L. Till, DE 3522817 A1.
117. Y. Osada, A.T. Bell in: "Plasma Polymerization" (Hrsg. M. Shen, A.T. Bell), ACS Symp. Ser. 108, American Chemical Society, Washington 1979, S. 253-261.
118. H. Steinhauser: "Herstellung und Charakterisierung plasmapolymerisierter Schichten einfacher Olefine", Dissertation, Köln 1986.
119. H.W. Tickner, Can. J. Chem. 39, 87-95 (1961).

120. A.R. Westwood, Eur. Polym. J. 7, 363-375 (1971).
121. K.C. Brown, M.J. Copsey, Eur. Polym. J. 8, 129-135 (1972).
122. L.F. Thompson, K.G. Mayhan, J. Appl. Polym. Sci. 16, 2317-2341 (1972).
123. G. Smolinsky, M.J. Vasile, J. Macromol. Sci.-Chem., A 10, 473-482 (1976).
124. U. Lippold, H.U. Poll, K.-H. Wickleder, Eur. Polym. J. 9, 1107-1120 (1973).
125. M.S. Grenda, M. Venugopalan, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 18, 1611-1613 (1980).
126. A.R. Denaro, P.A. Owens, A. Crawshaw, Eur. Polym J. 4, 93-106 (1968).
127. A.T. Bell, Topics in Current Chemistry 94, "Plasma Chemistry III" (Hrsg. S. Veprek, M. Venugopalan), Springer, Berlin 1980, S. 43-68.
128. M.J. Vasile, G. Smolinsky, J. Electrochem. Soc. 119, 451-455 (1972).
129. D.K. Lam, R.F. Baddour, A.F. Stancell, J. Macromol. Chem., A 10, 421-450 (1976).
130. J.M. Tibbit, R. Jensen, A.T. Bell, M. Shen, Macromol. 10, 647-653 (1977).
131. H. Deutsch, Beitr. Plasmapl. 17, 343-353 (1977).
132. E. Kay, Int. Round Table Plasma Polym. Treat., 3rd IUPAC Symp. Plasma Chem., Limoges, Fr., 1977.
133. U. Niggebrügge, M. Klug, G. Garus, Int. Phys. Conf. Ser. No. 79: Chapter 6, Int. Symp. GaAs Relat. Compds., Karnizawa, Japan, 1985, S. 367-372.
134. H. Yasuda, T. Hsu, Surf. Sci. 76, 232-241 (1978).
135. A.R. Denaro, P.A. Owens, A. Crawshaw, Eur. Polym. J. 6, 487-497 (1970).
136. R.H. Hansen, H. Schonhorn, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. B4, 203-209 (1966).
137. H. Yasuda, C.E. Lamaze, K. Sakaoku, J. Polym. Sci. 17, 137-152 (1973).
138. H. Grünwald: "Oberflächenbehandlung von Diethylenglykolbis-(allylcarbonat) mit HF-Niedertemperaturplasmen", Diplomarbeit, Tübingen 1982.

139. G. Betz, G.K. Wehner in "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Appl. Phys., Vol. 52 (Hrsg. R. Behrisch), Springer, Berlin 1983, 11-90
140. R. Behrisch in: "Sputtering by Particle Bombardment I", Topics in Appl. Phys., Vol. 47 (Hrsg. R. Behrisch), Springer, Berlin 1981, 1-8
141. R.H. Doremus, "Glass Science", Wiley, New York 1973, Kap. 9, 146-176
142. J. Roth in: "Sputtering by Particle Bombardment II", Topics in Appl. Phys., Vol. 52 (Hrsg. R. Behrisch), Springer, Berlin 1983, 91-146
143. H.-J. Tiller, M. Grosch, K. Dumke, R. Sokoll, Vacuum, 28 (3), 125-134 (1978)
144. P.D. Davidse, L.I. Maissel, J. Appl. Phys. 37 (2), 574-579, 1966
145. C.J. Mogab, A.C. Adams, D.L. Flamm, J. Appl. Phys. 49 (7), 3796-3803 (1978)
146. D.V. McCaughan, R.A. Kushner, Thin Solid Films 22, 359-363 (1974)
147. R.A. Kushner, D.V. McCaughan, V.T. Murphy, J.A. Heilig, Phys. Rev. B 10 (6), 2632-2641 (1974)
148. D.V. McCaughan, V.T. Murphy, J. Appl. Phys. 44 (5), 2008-2017 (1973)
149. H.L. Hughes, R.D. Baxter, B.F. Phillips, IEEE, Trans. Nucl. Sci. NS 19, 256-263 (1972)
150. H. Scholze: "Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften", Springer, Berlin 1977, Kap. 3.6.1.
151. a.a.O., Kap. 3.4.1.
152. a.a.O., Kap. 3.8.
153. D.J. Newman, M.J. Aggleton, Phys. Tech. Jan. 1977, 10-17
154. B.M.J. Smets, Philips Tech. Rev. 42 (2), 59-64 (1985)
155. VDI Nachrichten 40, 4.10.1985, S. 26
156. R.J. Baird, R.J. Haeberle, J. Vac. Sci. Technol. A 4 (3), 532-535 (1986)
157. Shonglin Xu, Liyun Wu, Qixing Zhuang, Zhenyao Wu, Shoujing Cao; Xiamen Daxue Xuebao, Ziran Kexueban 25, 321-327 (1986), zit. nach Ca 105: 210435.
158. K.C. Brown, Eur. Polym. J. 8, 117-127 (1972).

159. A.T. Bell, T. Wydeven, C.C. Johnson, J. App. Polym. Sci. 19, 1911-1930 (1975).
160. T. Hirotsu, J. Macromol. Sci.-Chem. A15, 633-641 (1981).
161. C. Simionescu, N. Asandei, F. Dénes, M. Sandulovici, G. Popa, Eur. Polym. J. 5, 427-436 (1969).
162. R. Liepins, I. Kearney, J. Appl. Polym. Sci. 15, 1307-1316 (1971).
163. W.W. Knickmeyer, B.W. Peace, K.G. Mayhan, J. Appl. Polym. Sci 18, 301 (1974).
164. K.G. Mayhan, A.W. Hahn, M.R. Havens, B.W. Peace, NBS Spec. Publ. 415, 1-12 (1975).
165. K. Mohanachandran, K. Sathianandan, J. Appl. Phys. 53, 1136-1140 (1982).
166. M. Gotoda, I. Aratani, A. Okinaka, Nippon Genshiryoku Kenkyusho Nempo 1974, JAERI 5029, 121-30.
167. K. Doblhofer, D. Nölte, I. Ulstrup, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82, 403-408 (1978).
168. K. Doblhofer, W. Dürr, J. Electrochem. Soc. 125, 1041 (1980).
169. K.R. Buck, V.K. Davar, Br. Polym. J. 2, 238 (1970).
170. H. Yasuda, C.E. Lamaze, J. Appl. Polym. Sci. 17, 201-222 (1973).
171. H. Yasuda, M.O. Bumgarner, J.J. Hillman, J. Appl. Polym. Sci. 19 (5), 1403-1408 (1975).
172. K. Yomo, S. Matsuoka, T. Shigemune, Jpn. Kokai Tokkyo Koho 78, 116, 286 (6 C08J5/22); zitiert nach CA 90: 153191w.
173. A.F. Stancell, A.T. Spencer, J. Appl. Polym. Sci 16, (1505-1514 (1972).
174. A.W. Hahn, K.G. Mayhan, J.R. Easley, C.W. Sanders, Nat. Bureau of Standards Spec. Publ.. 415, 13-17 (1975).
175. H. Yasuda, M.O. Bumgarner, L.G. Mason, in: H.B. Hopfenberg (Ed.): "Permeability of Plastic films and Coatings", S. 442-451, Plenum, New York 1974.
176. D.T. Clark, Pure Appl. Chem. 54, 415 (1982).
177. D.T. Clark, W.J. Feast, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C12, 191-286 (1975).
178. S.I. Ivanov, Eur. Polym. J. 20, 415-419 (1984).
179. M. Hudis, T. Wydeven, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 13, 539-557 (1975).

180. H. Yasuda, T. Hirotsu, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 15, 2749-2771 (1977).
181. H. Hiraoka, W.-Y. Lee, Macromol. 11(3), 622-624 (1978).
182. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Mullenberg (Hrsg.), "Standbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, 1978, S. 21.
183. A. Dilks in "Electron Spectroscopy" (Hrsg. C.R. Brundle, A.D. Baker), Vol. 4, Academic Press, London 1980, S. 277-358.
184. D.R. Hutton, "The Modification of Organic Materials by Plasmas and Ion Beams as Studied by ESCA", Dissertation, Durham, 1983.
185. a.a.O., S. 194, 195
186. H. Yasuda in: "Thin Film Processes" (Hrsg. J.L. Vossen, W. Kern), Academic Press, New York 1978, S. 361-398.
187. M.C. Tobin, W.G. Diechert, US PS 3,287,242 (1966)
188. J.J. Pireaux, J. Riga, R. Caudano, J. Verbist in: "Photon, Electron, and Ion Probes of Polymer Strucure and Properties" (Hrsg. D.W. Dwight, T.J. Fabish, H.R. Thomas), ACS Symp. Ser. 162, ACS, Washington 1981, S. 169-201.
189. J.J. Pireaux, Polym. Prepr. 21, 123-126 (1980).
190. D.H. Williams, I. Fleming: ;Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung", Thieme, 3. Aufl., Stuttgart, 1975, Kap. 2.
191. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: "Tabellen zur Strukturaufklärung organischer Verbindungen mit spektroskopischen Methoden", Springer, Berlin, 1976, S. B65, B70, U10, U15, U20, U30.
192. D.T. Clark, H.R. Thomas, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 16, 791-820 (1978).
193. Ein typisches Problem ist die Herstellung von feuchtigkeitsstabilen Verbundglasscheiben, siehe z.B. US PS 4, 204, 026.
194. H. Scholze: "Glas. Natur, Struktur und Eigenschaften", Springer, Berlin, 1977, S. 268.
195. H.H. Dunken, Wiss. Ztschr. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. R., 32, 263-283 (1983).
196. D.O. Hummel, F. Scholl, "Atlas der Polymer-.und Kunststoffanalyse", 2. Aufl., Hanser, München/Verlag Chemie, Weinheim 1978, Bd. 1, S. 156.
197. N. Inagaki, T. Yagi, K. Katsuura, Eur. Polym. J. 18, 621-6 (1982)

198. R.K. Sadhir, W.J. James in: "Polymers in Electronics", ACS Symp. Ser. 242 (Hrsg. T. Davidson), ACS, Washington 1984, S. 533-53.
199. R.K. Sadhir, H.E. Saunders, W.J. James, a.a.O., S. 55-74.
200. B.V. Tkachuk, N.Y. Marusii, E. Laurs, Vysokomol. Soedin., Ser. A, 15 (9), 2046-51 (1973).
201. J. Amouroux, S. Thomas, Proc. Int. Symp. Plasma Chem. 7 th (ISPC 7) Eindhoven, July 1985, P-6-1, 1261-1265.
202. E. Kny, L.L. Levenson, W.J. James, R.A. Auerbach, J. Vac. Sci. Technol. 16 (2), 359-62 (1979).
203. E. Kny. L.L. Levenson, W.J. James, R.A. Auerbach, J. Phys. Chem. 84 (12), 1635-8 (1980).
204. E. Kny, L.L. Levenson, W.J. James, R.A. Auerbach, Thin Solid Films 85 (1), 23-32 (1981).
205. W.J. James, Proc. Electrochem. Soc. 84-3 (Fundam.), Aspects Corros. Prot. Surf. Modif., 292-307 (1984).
206. R.K. Sadhir, W.J. James, Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc. 48, 668-72 (1983).
207. N. Inagaki, T. Nishio, K. Katsuura, J. Polym. Sci.: Polym. Lett. Ed. 18, 765-70 (1980).
208. J. Kane, H.P. Schweizer, W. Kern, J. Electrochem. Soc. 122 (8), 1144-1149 (1975).
209. H. Suhr, A. Etspüler, E. Feurer, C. Haag, H. Grünwald, C. Oehr, Proc. Int. Symp. Plasma Chem. 7th (ISPC 7), Eindhoven, July 1985, A-1-5, 53-55.
210. J. Kowalski, W. Steinczyk, J. Chojnowski, Rev. Silicon, Germanium, Tin, Lead Compd. 6 (4), 225-86 (1982). Auf die ausgedehnte Patentliteratur hierzu soll hier nicht eingegangen werden.
211. A. Szabo, "Über das Verhalten einiger sauerstoffhaltiger organischer Verbindungen im Glimmentladungsplasma", Dissertation, Universität Tübingen (1975).
212. M.R. Havens, M.E. Biolsi, K.G. Mayhan, J. Vac. Sci. Technol. 13 575-584 (1976).
213. H.W. Holzinger, H.J. Tiller, Plaste Kaut. 19, 656-8 (1972).
214. D.R. Hutton, "The Modification of Organic Materials by Plasmas and Ion Beams as Studied by ESCA", Dissertation, Universität Durham 1983, S. 182.

215. P.B. Simons, W.A.G. Graham , J. Organomet. Chem. 8, 479-490 (1967).
216. P.B. Simons, W.A.G. Graham, J. Organomet. Chem. 10, 457-464 (1967).
217. G. Plazzogna, V. Peruzzo, G. Tagliavini, J. Organomet. Chem. 16, 500 (1969).
218. G. Plazzogna, V. Peruzzo, G. Tagliavini, J. Organomet. Chem. 18, 89 (1969).
219. G. Plazzogna, V. Peruzzo, G. Tagliavini, J. Organomet. chem. 24, 347 (1970).
220. G. Plazzogna, V. Peruzzo, G. Tagliavini, J. Organomet. Chem. 40, 121 (1972).
221. H. Geissler, H. Kriegsmann, J. Organomet. Chem. 11, 85-95 (1968).
222. N.T. McDevitt, W.L. Baun, Spectrochim Acta 20, 799-808 (1964).
223. H. Yasuda, T. Hsu, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 15, 81-97 (1977).
224. Chemische Rundschau v. 14.6.1985, S. 3.
225. H. Siegbahn, L. Karlsson in: "Handbuch der Physik", (Hrsg. S. Flügge), Bd. XXXI, Springer, Berlin 1982.
226. T.A. Carlson, "Photoelectron and Anger Spectroscopy", Plenum, New York 1975.
227. D. Briggs (Hrsg.), "Handbook of X-Ray and Ultraviolett Photoelectron Spectroscopy", Heyden, London 1977.
228. A.D. Baker, C.R. Brundle in "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications" (Hrsg. C.R. Brundle, A.D. Baker), Vol. 1, S. 2-73, Academic Press, London 1977.
229. C.S. Fadley in "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications" (Hrsg. C.R. Brundle, A.D. Baker), Vol. 2, 2-155, Academic Press, London 1978.
230. D. Briggs, M.P. Seah (Hrsg.), "Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy", Wiley, Chichester 1983.
231. D.T. Clark, W.J. Feast, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C12, 191-286 (1975).
232. Lee, Lieng-Huang (Hrsg.), "Characterization of Metal and Polymer Surfaces", Vol. 2, Academic Press, New York 1977, Part I, S. 3-143.
233. R. Holm, S. Storp, Surf. Interf. Anal. 2, 96-106 (1980).
234. A. Dilks in "Electron Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications" (Hrsg. C.R. Brundle, A.D. Baker), Vol. 4, 277-359, Academic Press, London 1981.

235. B.D. Ratner, Ann. Biomed. Eng. 11, 313-336 (1983).
236. D.T. Clark, R. Wilson, J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed. 21, 837-853 (1983).
237. H.S. Munro, persönliche Mitteilung.

LEBENSLAUF

Heinrich Grünwald

01.04.1954	geboren in Neustadt/Weinstraße
	Mutter: Johanna Grünwald, geb. Hertel, Krankenschwester
	Vater: Heinrich Grünwald, Bauingenieur
4/1960-4/1962	Volksschule Felde, Krs. Altena
4/1962-4/1964	Mörike-Schule, Tübingen
4/1964-6/1972	Uhland-Gymnasium, Tübingen
20.06.1972	Reifeprüfung
10/1972-3/1973	Aufnahme des Chemiestudiums an der Eberhard Karls-Universität, Tübingen
4/1973-12/1974	Bundeswehr
17.08.1977	Diplom-Vorprüfung in Chemie
28.11.1980	Eheschließung mit Elisabeth Graml, Studienreferendarin
12/1981	Mündliche Diplom-Hauptprüfung in Chemie
12/1981-6/1982	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. H. Suhr mit dem Thema: "Oberflächenbehandlung von Diethylenglykol-bis(Allylcarbonat) mit HF-Niedertemperaturplasmen"
15.06.1982	Diplomhauptprüfung in Chemie

6/1982-12/1985	Experimentelle Arbeit an der Dissertation "Plasmapolymerisation von Acrylnitril, Propylenoxid und Tri-n-butylzinnmethacrylat" unter Leitung von Prof. Dr. H. Suhr, Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen
9/1983-12/1983, 9/1984-10/1984, 4/1985- 5/1985	Durchführung von ESCA-Untersuchungen unter Leitung von Dr. H.S. Munro, Chemisches Institut der Universität Durham, England
12.12.1985	Geburt der Tochter Rosa
01.01.1986	Eintritt in die Entwicklungsabteilung (Dünnschicht-Verfahren) der Leybold-Heraeus GmbH
7/1987	Fertigstellung vorliegender Dissertation

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

E. Bayer, M. Brendle, H. Eckstein, G. Gauglitz, K.-H. Gaukler, K. Gekeler, F. Gönnenwein, W. Göpel, G. Häfelinger, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann, C. Jönsson, G. Jung, M. Katagami, S. Kemmler-Sack, D. Krug, U. Kunze, E. Lindner, I.-P. Lorenz, M. Mauser, H.S. Munro, H. Oberhammer, D. Oelkrug, F. Opitz, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pommer, W. Pracht, A. Rieker, W. Rüdorff, W. Rundel, R. Schneider, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle, H. Suhr und W. Zeil.

Offsetdruck Spengler
Lessingstraße 4 · 7401 Neustetten 1
Telefon (0 74 72) 2 21 45